# PATENT COOPERATION TREATY

| •  | From the INTERNATIONAL BUREAU  |
|--|--|
| PCT  | То:  |
| NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE  (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422)  Date of mailing (day/month/year) 15 November 2001 (15.11.01) | KURIHARA, Hiroyuki<br>KURIHARA INTERNATIONAL PATENT<br>OFFICE<br>5F, KOUGETSU BLDG.<br>5-2, Ebisu 1-chome<br>Shibuya-ku, Tokyo 150-0013<br>JAPON |
| Applicant's or agent's file reference  |  |
| F005988WO/TP   | IMPORTANT NOTIFICATION   |
| International application No.  | International filing date (day/month/year)   |
| PCT/JP01/04248   | 22 May 2001 (22.05.01)   |
| The following indications appeared on record concerning:      X the applicant      X the inventor  Name and Address  | the agent the common representative  State of Nationality State of Residence   |
|  | Telephone No.  Facsimile No.  Teleprinter No.  |
| 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the   | ne following change has been recorded concerning:  |
| X the person the name the add  |  |
| Name and Address YASOSHIMA, Takeshi Seiko Epson Corporation 3-5, Owa 3-chome Suwa-shi Nagano 392-8502 Japan  | State of Nationality JP Telephone No.  Facsimile No.  Teleprinter No.  |
| 3. Further observations, if necessary: The applicant identified in Box 2 should be incluant applicant for US and inventor for all designated                             | ded on the record as an additional<br>States.  |
| 4. A copy of this notification has been sent to:   |  |
| X the receiving Office   | X the designated Offices concerned   |
| the International Searching Authority  | the elected Offices concerned  |
| the International Preliminary Examining Authority  | other:   |
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  | Authorized officer  Susumu KUBO  |



# PATENT COOPERATION TREATY

|  | From the INTERNATIONAL BUREAU  |
|--|--|
| PCT  | To:  |
| NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE  (PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422)  Date of mailing (day/month/year) 15 November 2001 (15.11.01) | KURIHARA, Hiroyuki<br>KURIHARA INTERNATIONAL PATENT<br>OFFICE<br>5F, KOUGETSU BLDG.<br>5-2, Ebisu 1-chome<br>Shibuya-ku, Tokyo 150-0013<br>JAPON |
| Applicant's or agent's file reference F005988WO/TP   | IMPORTANT NOTIFICATION   |
| International application No. PCT/JP01/04248   | International filing date (day/month/year) 22 May 2001 (22.05.01)  |
| The following indications appeared on record concerning:      X the applicant      X the inventor  | the agent the common representative  |
| Name and Address   | State of Nationality State of Residence  |
|  | Telephone No.  Facsimile No.  Teleprinter No.  |
|  |  |
| The International Bureau hereby notifies the applicant that the X the person the name the add  |  |
| Name and Address   | State of Nationality State of Residence  JP JP   |
| Sejko Epson Corporation  | Telephone No.  |
| 3-5, Owa 3-chome<br>Suwa-shi   |  |
| Nagano 392-8502<br>Japan   | Facsimile No.  |
|  | Teleprinter No.  |
| Further observations, if necessary:     The applicant identified in Box 2 should be incluant applicant for US and inventor for all designated.                           | ided on the record as an additional<br>States.   |
| 4. A copy of this notification has been sent to:   |  |
| X the receiving Office   | X the designated Offices concerned   |
| the International Searching Authority  | the elected Offices concerned  |
| the International Preliminary Examining Authority  | other:   |
| The International Bureau of WIPO   | Authorized officer   |
| 34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland  | Susumu KUBO  |
| Facsimile No.: (41-22) 740.14.35   | Telephone No.: (41-22) 338.83.38   |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

#### 国際調查報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

| 出願人又は代理人 F005988<br>の書類記号 WO/TP                   | 今後の手続きについては、                          |                | 号の送付通知様式(PCT/ISA/22<br>と参照すること。                       | 0). |
|---|---------------------------------------|----------------|---|-----|
| 国際出願番号 PCT/JP01/04248                             | 国際出願日<br>(日.月.年) 22.05.               | 0 1            | 優先日<br>(日.月.年) 22.05.00                               |     |
| 出願人 (氏名又は名称)<br>セイコーエプソン                          | 株式会社                                  | •              |   |     |
|   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |                |   |     |
| 国際調査機関が作成したこの国際調査 この写しは国際事務局にも送付される               |                                       | (PCT18\$       | <ul><li>や)の規定に従い出願人に送付する。</li></ul>                   |     |
| この国際調査報告は、全部で3                                    | ·<br>ページである。                          |                |   |     |
| この調査報告に引用された先行技                                   | 支術文献の写しも添付されて<br>                     | こいる。           |   |     |
| 1. 国際調査報告の基礎<br>a. 言語は、下記に示す場合を除く<br>この国際調査機関に提出さ |                                       |                |   |     |
| b. この国際出願は、ヌクレオチ<br>この国際出願に含まれる書                  |                                       | ごおり、次の酢        | 己列表に基づき国際調査を行った。                                      | ,   |
| □ この国際出願と共に提出さ                                    | れたフレキシブルディスク                          | による配列表         |   |     |
| □ 出願後に、この国際調査機                                    | 関に提出された書面による                          | 配列表            |   | ·   |
|   | 関に提出されたフレキシブ<br>る配列表が出願時における          |                | よる配列表<br>示の範囲を超える事項を含まない旨の陳                           | 逑   |
|   | た配列とフレキシブルディ                          | スクによる配         | 列表に記録した配列が同一である旨の陳                                    | (述  |
| 2. 請求の範囲の一部の調査な                                   | ができない <b>(</b> 第I欄参照)。                |                |   |     |
| 3. 【 発明の単一性が欠如してい                                 | \る(第Ⅱ欄参照)。                            | •              |   | • * |
| 4. 発明の名称は 🗓 出願                                    | 頭人が提出したものを承認す                         | -る。            |   |     |
| □ 次6  | こ示すように国際調査機関か                         | 「作成した。         | •   |     |
| _   |                                       |                |   |     |
| 5. 要約は 🗓 出願                                       | 頭人が提出したものを承認す                         | -る。            |   |     |
| 国際  |                                       | <b>重人は、この国</b> | 第47条(PCT規則38.2(b))の規定によ<br>国際調査報告の発送の日から1カ月以内は<br>なる。 |     |
| 6. 要約書とともに公表される図は、<br>第1図とする。 x 出願                |                                       |                | □ なし  |     |
| □ 出卵  | 頭人は図を示さなかった。                          |                |   |     |
| 本區  | 図は発明の特徴を一層よく表                         | えしている。         |   |     |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| Α. | 発明の属する分野の分類    | (国際特許分類(IPC)) |  |
|----|----------------|---------------|--|
| In | t C1' B41 I2/1 | 3 5           |  |

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' B41J2/135

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

| IC. 関連する | ると認められる文献   |          |
|----------|---|----------|
| 引用文献の    |   | 関連する     |
| カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 請求の範囲の番号 |
| EΧ       | JP 2000-326514 A (コニカ株式会社) 28.11月.<br>2000 (28.11.00) 全文,第1-2図 (ファミリーな              | 1-37     |
| X        | し)<br>  JP 11-152569 A (セイコーエプソン株式会社) 8.<br>  6月. 1999 (08. 06. 99) 全文, 第1-8図 (ファミリ | 1 – 3 7  |

## 区欄の続きにも文献が列挙されている。

-なし)

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

THIS PAGE BLANK (USPTO)

|                 | 国際調査報  | 国際出願番号        | 1/04248          |
|-----------------|--|---------------|------------------|
| C(続き).          | 関連すると認められる文献                                     |               |                  |
| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、                           | その関連する筋所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X               | JP 64-87359 A (キャノン株式                            |               |                  |
| 21.             | 989 (31.03.89) 全文,第1-4                           |               |                  |
|                 |  |               |                  |
| $\mathbf{X}$    | JP 63-81050 A (富士ゼロック<br>月.1988 (11.04.88) 全文, 第 |               | 1 - 3 7          |
|                 | 月. 1988(11.04.88)至文, 身<br>  なし)                  | FITO (2) Fig. |                  |
|                 |  |               |                  |
| Α               | JP 4-345883 A (旭硝子株式会                            |               | 38 - 48          |
|                 | 92 (01. 12. 92) 全文 (ファミリー                        | -なし)          |                  |
|                 | •  |               |                  |
|                 |  |               |                  |
|                 | ·  |               |                  |
|                 |  |               |                  |
| - :             |  |               |                  |
|                 |  |               | •                |
|                 |  |               |                  |
|                 |  |               |                  |
|                 |  | ^             |                  |
|                 |  |               |                  |
| •               | •  |               |                  |
|                 |  | ·             |                  |
|                 |  | •             |                  |
|                 |  | •             |                  |
| !               |  |               |                  |
|                 |  |               |                  |
|                 |  | ·             |                  |
|                 |  |               |                  |
|                 |  |               | •                |
|                 |  |               |                  |
| :               |  |               |                  |
|                 |  | ÷ .           |                  |
|                 |  |               |                  |
|                 |  | ·             |                  |
| ,               |  |               |                  |
|                 | <u>.</u>   |               |                  |
|                 |  |               |                  |
|                 |  |               |                  |
|                 |  |               | L                |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# : (CENTA ATURA DE LEGACIO DE CONTROL DE LA CONTROL DE LA CONTROL DE CONTROL DE CONTROL DE CONTROL DE CONTROL D

### (43) 国際公開日 2001 年11 月29 日 (29.11.2001)

#### **PCT**

### (10) 国際公開番号 WO 01/89843 A1

(51) 国際特許分類7:

B41J 2/135

[JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/04248

(22) 国際出願日:

2001年5月22日(22.05.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2000-149718 特願2000-151661 2000年5月22日(22.05.2000) JP 2000年5月23日(23.05.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコー エプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) (72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人 *(*米国についてのみ): 宮川拓也 (MIYAKAWA, Takuya) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 栗原浩之(KURIHARA, Hiroyuki); 〒150-0013 東京都渋谷区恵比寿一丁目5番2号 こうげつビル5階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

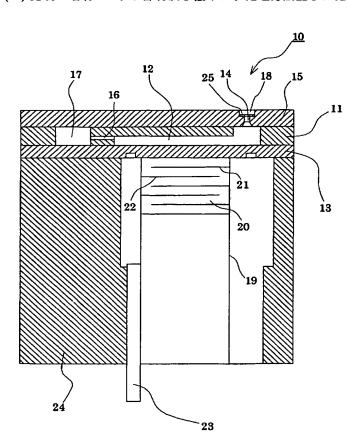
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

AND SOFT

/続葉有/

(54) Title: HEAD MEMBER AND INK REPELLENCE TREATING METHOD AND TREATING DEVICE

(54) 発明の名称: ヘッド部材及び撥インク処理方法並びに処理装置



(57) Abstract: A head member having an ink-repellent film high in ink repellence, and an ink repellence treating method and treating device. A head member (15) provided with a plurality of ink jetting holes (14), wherein an ink repellent film (25), consisting of fluororesin formed by plasma-polymerizing on a surface opened with the jetting holes (14), is provided on the surface. A ink repellency treating method comprising the steps of disposing the head member (15) in a vacuumized chamber (31), introducing a gaseous straight-chain perfluorocarbon as an ink repellent film material into the chamber (31), and forming an ink repellent film (14) consisting of fluororesin formed by plasma-polymerizing the perfluorocarbon on the surface of the head material (15) to complete ink repellence treating.

WO 01/89843 A1

14

### WO 01/89843 A1



添付公開書類:
- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

撥インク性の高い撥インク膜を有するヘッド部材、及び撥インク処理方法並び に処理装置に関する。

インクを吐出する複数の噴射孔 (14) を具備するヘッド部材 (15) において、前記噴射孔 (14) の開口する表面に、当該表面上でプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜 (25) を有するように構成されている。

撥インク処理方法としては、真空状態に保持した室(31)内に前記ヘッド部材(15)を配置して、この室(31)内に撥インク膜原料であるガス状の直鎖状パーフロロカーボンを導入して、該パーフロロカーボンを前記ヘッド部材(15)の表面上にプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜(14)を成膜して撥インク処理を行うように構成されている。

#### 明細書

#### ヘッド部材及び撥インク処理方法並びに処理装置

#### 5 技術分野

本発明は、インクジェット式記録ヘッドのヘッド部材及びヘッド部材の撥インク処理方法並びに処理装置に関し、特にパーフロロカーボンと必要に応じて四フッ化炭素とを用いての重合処理によって撥インク処理するものに関する。

さらに、本発明は、微細孔内フッ素樹脂の除去方法及び装置に関し、特にイン 10 クジェット式記録ヘッドのヘッド部材の噴射孔内のフッ素樹脂を除去する方法 及び装置に関する。

#### 背景技術

インクジェット式記録ヘッドにおいては、ヘッド部材であるノズルプレートが インクを噴射する多数の微細な噴射孔を微小間隔を隔てて形成した構造となっ ている。図13はインクジェット式記録ヘッドのノズルプレートの断面図である。 このノズルプレート200は、インク201を噴射する噴射孔202が設けてあ る。噴射孔202の噴射面203からインク201が印刷面に向けて、図13 (a)に示すように噴射される。

20 しかし、図13(b)に示すように、ノズルプレート200の先端面(噴射面) 203に付着インク204が残存することがある。このような場合、図13(b) に示したように、次に噴射されたインク205が残存している付着インク204 と接触すると、付着インク204の表面張力や粘性等の影響を受けてインク20 5の噴射軌道が曲げられてしまう。このように、付着インク204が噴射面20 3に残存していると所定の箇所に印刷をすることができないため、噴射面203 に付着インク204が残存しないよう処理をしておく必要がある。

従来は、噴射面203に例えばフッ素樹脂とニッケルの共析メッキを施して噴射面203を撥インク化させ、噴射したインク201が噴射面203に残存しないようにしていた。

WO 01/89843 PCT/JP01/04248

2

しかし、図14に示すように、撥インク膜206を形成する際に、噴射孔20 2内にフッ素樹脂207が付着する場合がある。このようなフッ素樹脂207が 付着すると、フッ素樹脂207により噴射孔202内へのインクの流入が妨げら れるため、フッ素樹脂207を噴射孔202内から除去する必要があった。

従来においては、図15及び図16に示す方法で噴射孔202内にフッ素樹脂207の付着を予防する方法であって、撥インク膜206を形成する前に、噴射孔202内にプラスチックなどの詰め部材208を充填する。このように詰め部材208を充填した後に共析メッキを行うことにより、撥インク膜206を形成する際に噴射孔202内にフッ素樹脂207が付着することを防止することができる。また、図16に示した方法は、噴射孔202内に付着したフッ素樹脂207を除去する方法であって、超音波洗浄によりフッ素樹脂207を除去するものである。すなわち、ノズルプレート200を例えば有機溶剤209中に浸して噴射孔202内に有機溶剤209を流入させる。そして、有機溶剤209の下部に配置した超音波発生源210により、有機溶剤209中に超音波211を発生させ、この超音波211により噴射孔202内に付着したフッ素樹脂207を除去させていた。

しかし、従来においては以下のような問題があった。

5

10

15

20

25

従来のフッ素樹脂とニッケルとの共析メッキによる撥インク化は、メッキの前後におけるノズルプレートの洗浄を行う必要があるなど、多くの時間および労力を必要とし、生産性を低下させて労力を増大させる要因となっていた。また、インク噴射孔が入り組んだ形状をしている場合には、その部分の噴射面にメッキがされない箇所が生じることがある。このようなメッキがされない箇所が噴射面203に生じると、その箇所に付着インクが残存して、インクは噴射軌道を変えてしまうため、問題となっていた。そして、共析メッキはフッ素樹脂だけでなくニッケルを含んでいるため、その分撥インク性が劣る。また、共析メッキは形成するのに時間がかかるため、作業の効率化の面から問題となっていた。そして、共析メッキで形成されるフッ素樹脂の層は膜厚が薄いため、耐久性の面で問題があった。さらに、共析メッキで撥インク化を行うと、コストが高いため問題となって

いた。

5

さらに、上記した噴射孔内のフッ素樹脂の付着を予防する方法においては、噴射孔は孔径が数十μm程度と微細であるため、詰め部材の噴射孔内への充填や噴射孔からの除去に時間や手間がかかる。また、噴射孔内に詰め部材が付着するおそれもある。

また、超音波洗浄にてフッ素樹脂を除去する方法においても、噴射孔が微細であるため、超音波での洗浄に時間がかかっていた。また、噴射孔に流入させた有機溶剤が表面張力等で形成した撥インク膜に接触すると、撥インク膜まで除去してしまうため、問題となっていた。

また、本発明は、高い撥インク性を有したヘッド部材を提供することを目的と する。

また、本発明は、ヘッド部材に低コストで撥インク膜を形成することを目的と 15 する。

また、本発明は、ヘッド部材に耐久性の高い撥インク膜を形成することを目的とする。

さらに、本発明は、微細孔である噴射孔内のフッ素樹脂を周囲に影響を与える ことなく除去することを目的とする。

20

25

#### 発明の開示

上記課題を解決する本発明の第1の態様は、インクを吐出する複数の噴射孔を 具備するヘッド部材において、前記噴射孔の開口する表面に、当該表面上でプラ ズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜を有することを特徴とするヘッ ド部材にある。

かかる第1の態様では、ヘッド部材の噴射面上に撥インク性の高い撥インク膜 を形成することができる。

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記撥インク膜が、直鎖状のパーフロロカーボンをプラズマ重合させることによって形成されていることを特徴

15

とするヘッド部材にある。

かかる第2の態様では、撥インク膜の比水酸化度が比較的低く抑えられる。

本発明の第3の態様は、第1又は2の態様において、前記撥インク膜が、四フッ 化炭素を混合した直鎖状パーフロロカーボンをプラズマ重合させることによっ て形成されていることを特徴とするヘッド部材にある。

かかる第3の態様では、撥インク膜の比重合度が比較的低く抑えられる。

本発明の第4の態様は、第1~3の何れかの態様において、前記撥インク膜の 比重合度が、0.2以下であることを特徴とするヘッド部材にある。

かかる第4の態様では、 接インク膜に含まれる $CF_3$ の割合が比較的高くなり、 10 接インク性が向上する。

本発明の第5の態様は、第 $1\sim6$ の何れかの態様において、前記撥インク膜の 比水酸化度が、0.2以下であることを特徴とするヘッド部材にある。

かかる第5の態様では、撥インク膜の比水酸化度を比較的低く抑えることにより、すなわち撥インク膜に含まれる水酸基の割合を比較的高くすることにより、 撥インク性が向上する。

本発明の第6の態様は、第1~5の何れかの態様において、前記撥インク膜が、 前記噴射孔の開口近傍のみに設けられていることを特徴とするヘッド部材にあ る。

かかる第6の態様では、撥インク膜をヘッド部材の一部のみに設けるようにし 20 たので、短時間で撥インク膜を形成することができる。

本発明の第7の態様は、第1~6の何れかの態様において、前記噴射孔の内面 には前記撥インク膜が存在しないことを特徴とするヘッド部材にある。

かかる第7の態様では、噴射孔内へのインクの流入が、撥インク膜によって妨 げられることがなく、インク吐出特性を良好に保持することができる。

25 本発明の第8の態様は、第1~7の何れかの態様において、平板に前記噴射孔 が穿設されたノズルプレートであることを特徴とするヘッド部材にある。

かかる第8の態様では、撥インク性の高い撥インク膜を設けたノズルプレート を比較的容易に形成することができる。

本発明の第9の態様は、第1~7の何れかの態様において、前記噴射孔と、当

該噴射孔に連通する圧力発生室の少なくとも一部が形成されていることを特徴とするヘッド部材にある。

かかる第9の態様では、噴射孔と圧力発生室との少なくとも一部を一体的に形成しているため、製造工程を簡略化して低コスト化を図ることができる。

5 本発明の第10の態様は、第1~9の何れかの態様において、シリコン単結晶 基板からなることを特徴とするヘッド部材にある。

かかる第10の態様では、噴射孔を高精度且つ高密度に形成でき、インク吐出 特性を向上することができる。

本発明の第11の態様は、第1~10の何れかの態様のヘッド部材と、この ヘッド部材の噴射孔に連通する圧力発生室が画成される流路形成基板と、前記圧 力発生室内のインクに圧力を付与する圧力付与手段とを具備することを特徴と するインクジェット式記録ヘッドにある。

かかる第11の態様では、インクを良好に吐出することができ、印刷品質を向上したインクジェット式記録ヘッドを実現できる。

15 本発明の第12の態様は、第11の態様のインクジェット式記録ヘッドを具備 することを特徴とするインクジェット式記録装置にある。

かかる第12の態様では、印刷品質を向上したインクジェット式記録ヘッドを 実現できる。

25 かかる第13の態様では、ヘッド部材の噴射面に撥インク性の高い撥インク膜 を比較的容易に成膜することができる。

本発明の第14の態様は、第13の態様において、前記パーフロロカーボンと 共に四フッ化炭素を前記室内に導入することを特徴とする撥インク処理方法に ある。

20

25

かかる第14の態様では、より撥インク性に優れた撥インク膜をヘッド部材の 噴射面上に成膜することができる。

本発明の第15の態様は、第13又は14の態様において、前記パーフロロカーボンが、飽和構造を有することを特徴とする撥インク処理方法にある。

5 かかる第15の態様では、不飽和構造のパーフロロカーボンよりも重合時に発生する未結合手の数を少なくすることができる。

本発明の第16の態様は、第15の態様において、前記パーフロロカーボンが、 炭素を少なくとも6つ以上有することを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第16の態様では、撥インク膜原料となるパーフロロカーボンの分子量 10 を比較的大きいものとすることで、重合して形成するフッ素樹脂の分子量も大き くすることができる。

本発明の第17の態様は、第16の態様において、前記パーフロロカーボンが、 炭素を少なくとも8つ以上有することを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第17の態様では、パーフロロカーボンは常温で液体若しくは気体として存在する。また真空中では容易に気体となるため、加熱の必要がなく重合処理 に際して取り扱いを容易とすることができる。

本発明の第18の態様は、第13~17の何れかの態様において、前記撥インク膜の成膜後、処理ガスをプラズマ化して、当該処理ガスを前記噴射孔内に流入させて当該噴射孔内の撥インク膜を除去することを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第18の態様では、処理ガスをプラズマ化してフッ素樹脂を除去するようにしたので、極めて短時間でフッ素樹脂の分解除去を行うことができる。また、このように短時間でフッ素樹脂の除去を行えるため、噴射孔の周囲に与える影響も少なくすることができる。なお、処理ガスとしては、Heガスなどの希ガスを好ましく用いることができる。

本発明の第19の態様は、第18の態様において、前記処理ガスのプラズマ化は、大気圧またはその近傍の圧力下で行うことを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第19の態様では、処理ガスをプラズマ化するのに高価な真空装置を必

要としないため、コストを安価に低減することができる。また、処理ガスのプラ ズマ化を行う領域を真空にするための真空引き処理をする必要がない。このため、 フッ素樹脂除去の処理に要する時間を短縮化することができる。

本発明の第20の態様は、第18又は19の態様において、前記噴射孔の一方 りで吸引することにより、前記噴射孔内にガスを流入させることを特徴とする機 インク処理方法にある。

かかる第20の態様は、処理ガスの吸引を行わせることで、処理ガスは噴射孔 周辺に接触することなく噴射孔から流出する。このため、噴射孔の周囲に影響を 与えることなく噴射孔内のフッ素樹脂を除去することができる。

10 本発明の第21の態様は、第18~20の何れかの態様において、前記処理ガスを、前記ノズルプレートの前記撥インク膜が形成されていない表面側から前記 噴射孔内に流入させることを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第21の態様では、噴射孔の周囲に影響を与えることなく噴射孔内の フッ素樹脂を除去することができる。

15 本発明の第22の態様は、第13~17の何れかの態様において、前記撥インク膜の成膜後、前記噴射孔内に紫外線を照射して当該噴射孔内の撥インク膜を除去することを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第22の態様では、紫外線は直進性が強いため、噴射孔内の領域のみに 照射させることができる。このため、噴射孔の周囲に影響を与えるおそれがない。 また、紫外線は、噴射孔内で反射しても短期間に減衰するため、反射した紫外線 が噴射孔の周囲に影響を及ぼすおそれがない。このような、紫外線としては、波 長が380 nm以下のものが望ましく、特に波長が200 nm以下のものが望ま しい。この場合、紫外線の散乱や吸収を低減するため、噴射孔内への紫外線の照 射経路は真空状態とすることが望ましい。

25 本発明の第23の態様は、第22の態様において、前記紫外線を、前記ノズル プレートの前記撥インク膜が形成されていない表面側から前記噴射孔内に照射 することを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第23の態様では、噴射孔の周囲に影響を与えることなく噴射孔内の フッ素樹脂を除去することができる。 本発明の第24の態様は、第13~17の何れかの態様において、前記撥インク膜の成膜後、前記噴射孔内に電子線を照射して当該噴射孔内の撥インク膜を除去することを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第24の態様では、電子線が直進性に優れているとともに、取り扱いも 比較的容易であるため、フッ素樹脂を精度よく除去が可能である。また、極めて 短期間でフッ素樹脂の除去を行うことができる。この場合、電子線の直進距離を 増加させるために、噴射孔内への電子線の照射経路は真空状態とすることが望ま しい。

本発明の第25の態様は、第24の態様において、前記電子線を、前記ノズル 10 プレートの前記撥インク膜が形成されていない表面側から前記噴射孔内に照射 することを特徴とする撥インク処理方法にある。

かかる第25の態様では、噴射孔の周囲に影響を与えることなく噴射孔内の フッ素樹脂を除去することができる。

本発明の第26の態様は、ヘッド部材を配置するための室と、当該室内を真空とする真空手段と、当該室内でプラズマ放電させるための放電部と、当該室にガス状の直鎖状パーフロロカーボンを導入する供給手段とを有したことを特徴とする撥インク処理装置にある。

15

20

25

かかる第26の態様では、直鎖状パーフロロカーボンは室内に導入されて、室の放電部によりプラズマ化する。そして、直鎖状パーフロロカーボンはヘッド部材の噴射面上でプラズマ重合して、フッ素樹脂からなる撥インク膜を形成することができる。また、このとき前記室は真空手段により真空状態に保持されているため、大気中に含まれる水分子などがプラズマ重合時に付着するおそれがない。このため、ヘッド部材の噴射面上に撥インク性の高い撥インク膜を形成することができる。また、共析メッキの場合に比して時間を大幅に短縮することができる。なお、気体放電を容易に発生させるためにアルゴンなどの不活性ガスを室内に導入することが好ましい。

本発明の第27の態様は、第26の態様において、前記室に前記直鎖状パーフロカーボンと共に四フッ化炭素を導入する供給源を有したことを特徴とする 撥インク処理装置にある。

20

かかる第27の態様は、室内に導入された四フッ化炭素がプラズマ化して、活性なフッ素ラジカルが多く生成される。

本発明の第28の態様は、第26又は27の態様において、前記パーフロロカーボンは飽和構造を有することを特徴とする撥インク処理装置にある。

5 かかる第28の態様では、不飽和構造のパーフロロカーボンよりも重合時に発 生する未結合手の数を少なくすることができる。

本発明の第29の態様は、第28の態様において、前記パーフロロカーボンは、 炭素を少なくとも6つ以上有するものであることを特徴とする撥インク処理装置にある。

10 かかる第29の態様では、撥インク膜原料となるパーフロロカーボンの分子量 を比較的大きいものとすることで、重合して形成するフッ素樹脂の分子量も大き くすることができる。

本発明の第30の態様は、第29の態様において、前記パーフロロカーボンは、 炭素を少なくとも8つ以上有するものであることを特徴とする撥インク処理装 置にある。

かかる第30の態様では、パーフロロカーボンは常温で液体若しくは気体として存在する。また真空中では容易に気体となるため、加熱の必要がなく重合処理 に際して取り扱いを容易とすることができる。

本発明の第31の態様は、第26~30の何れかの態様において、前記パーフロカーボンの前記室内への導入経路上に結露防止ヒータを設けて前記パーフロカーボンを加熱可能としたことを特徴とする撥インク処理装置にある。

かかる第31の態様では、重合処理中に結露が発生して処理速度が低減するお それがない。

本発明の第32の態様は、第26~31の何れかの態様において、前記室内の 25 前記ヘッド部材の温度を一定に維持する温度維持手段を設けたことを特徴とす る撥インク処理装置にある。

かかる第32の態様では、ヘッド部材を一定温度に維持することにより、ヘッド部材上にフッ素樹脂が凝結し易くなり、ヘッド部材上に形成する撥インク膜の 成膜速度を上げることができる。

15

20

本発明の第33の態様は、厚さ方向に貫通して設けられた微細孔を有するワークの前記微細孔内のフッ素樹脂を除去する微細孔内フッ素樹脂除去方法であって、前記微細孔の一方の開口面側からプラズマ化した処理ガスを前記微細孔内に流入させて当該微細孔内のフッ素樹脂を除去することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法にある。

かかる第33の態様では、極めて短時間でフッ素樹脂からなる撥インク膜の分解除去を行うことができる。

本発明の第34の態様は、第33の態様において、前記ワークの一方面には、 フッ素樹脂膜が形成されていることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法 10 にある。

かかる第34の態様では、ワークの表面に形成されたフッ素樹脂膜を除去する ことなく、微細孔内のフッ素樹脂のみが除去される。

本発明の第35の態様は、第34の態様において、前記ワークの前記フッ素樹脂が形成されていない表面側から、前記処理ガスを前記微細孔内に流入させることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法にある。

かかる第35の態様では、微細孔の周囲に影響を与えることなく噴射孔内の フッ素樹脂を除去することができる。

本発明の第36の態様は、第33~35の何れかの態様において、前記処理ガスのプラズマ化は、大気圧またはその近傍の圧力下で行うことを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法にある。

かかる第36の態様では、処理ガスをプラズマ化するのに高価な真空装置を必要としないため、コストを安価に低減することができる。また、処理ガスのプラズマ化を行う領域を真空にするための真空引き処理をする必要がない。このため、フッ素樹脂除去処理に要する時間を短縮化することができる。

25 本発明の第37の態様は、第33~36の何れかの態様において、前記微細孔の一方側で吸引することにより、前記微細孔内にガスを流入させることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法にある。

かかる第37の態様では、処理ガスの吸引を行わせることで、処理ガスは微細 孔周辺に接触することなく微細孔から流出する。このため、微細孔の周囲に影響

10

15

20

25

を与えることなく噴射孔内のフッ素樹脂を除去することができる。

本発明の第38の態様は、厚さ方向に貫通して設けられた微細孔を有するワークの前記微細孔内のフッ素樹脂を除去する微細孔内フッ素樹脂除去方法であって、前記微細孔の一方の開口面側から紫外線を照射して当該微細孔内のフッ素樹脂を除去することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法にある。

かかる第38の態様では、紫外線は直進性が強いため、微細孔内の領域のみに 照射させることができる。このため、微細孔の周囲に影響を与えるおそれがない。 また、紫外線は、微細孔内で反射しても短期間に減衰するため、反射した紫外線 が微細孔の周囲に影響を及ぼすおそれがない。このような、紫外線としては、波 長が380nm以下のものが望ましく、特に波長が200nm以下のものが望ま しい。この場合、紫外線の散乱や吸収を低減するため、微細孔内への紫外線の照 射経路は真空状態とすることが望ましい。

本発明の第39の態様は、第38の態様において、前記ワークの一方面には、 フッ素樹脂膜が形成されていることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法 にある。

かかる第39の態様では、ワークの表面に形成されたフッ素樹脂膜を除去する ことなく、微細孔内のフッ素樹脂のみが除去される。

本発明の第40の態様は、第39の態様において、前記ワークの前記フッ素樹脂が形成されていない表面側から、前記紫外線を前記微細孔内に照射することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法にある。

かかる第40の態様では、噴射孔内の領域のみに紫外線を照射させることができるため、噴射孔の周囲に影響を与えることなく撥インク膜を除去できる。

本発明の第41の態様は、厚さ方向に貫通して設けられた微細孔を有するワークの前記微細孔内のフッ素樹脂を除去する微細孔内フッ素樹脂除去方法であって、前記微細孔の一方面側から電子線を照射して当該微細孔内のフッ素樹脂を除去することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂の除去方法にある。

かかる第41の態様では、電子線が直進性に優れているとともに、取り扱いも 比較的容易であるため、フッ素樹脂を精度よく除去することが可能である。また、 極めて短期間でフッ素樹脂の除去を行うことができる。この場合、電子線の直進

10

15

距離を増加させるために、微細孔内への電子線の照射経路は真空状態とすること が望ましい。

本発明の第42の態様は、第41の態様において、前記ワークの一方面には、 フッ素樹脂膜が形成されていることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法 にある。

かかる第42の態様では、ワークの表面に形成されたフッ素樹脂膜を除去する ことなく、微細孔内のフッ素樹脂のみが除去される。

本発明の第43の態様は、第42の態様において、前記ワークの前記フッ素樹脂が形成されていない表面側から、前記電子線を前記微細孔内に照射することを 特徴とするフッ素樹脂微細孔内撥インク処理方法にある。

かかる第43の態様では、微細孔の周囲に影響を与えることなく噴射孔内の フッ素樹脂を除去することができる。

本発明の第44の態様は、微細孔を有するワークの前記微細孔の貫通方向の一方側に処理ガスを供給する供給手段と、大気圧またはその近傍の圧力下にある処理ガスをプラズマ化するたプラズマ発生手段と、前記ワークの他方側に配置されて当該ワークの微細孔を介してプラズマ化された処理ガスを吸引する吸引部と、この吸引部に接続した吸引手段とを有することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置にある。

かかる第44の態様では、極めて短時間でフッ素樹脂の分解除去を行うことが 20 できる。また、このように短時間でフッ素樹脂の除去を行えるため、微細孔の周 囲に与える影響も少なくすることができる。

本発明の第45の態様は、第44の態様において、前記吸引部が、前記ワーク に密着する多孔性部材からなることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置 にある。

25 かかる第45の態様では、多孔性部材を介して処理ガスが吸引されると共に、 吸引部にワークが吸引保持される。

本発明の第46の態様は、第44又は45の態様において、前記吸引部が、プラズマ発生手段の前記ワークの一方側に配置された一方の電極と対となる他方の電極を兼ねることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置にある。

WO 01/89843 PCT/JP01/04248

かかる第46の態様では、フッ素樹脂を除去する際の処理ガスによる微細孔の 周囲への影響を抑えることができる。

本発明の第47の態様は、微細孔を有するワークを配置する室と、当該室の圧力を低減する減圧手段と、ワークの微細孔内に紫外線を照射する紫外線照射手段とを有することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置にある。

5

10

15

20

かかる第47の態様では、微細孔内の領域のみに紫外線を照射させることができるため、微細孔の周囲に影響を与えることなくフッ素樹脂を除去できる。

本発明の第48の態様は、微細孔を有するワークを配置する室と、当該室の圧力を低減する減圧手段と、ワークの微細孔内に電子線を照射する電子線照射手段とを有することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置にある。

かかる第48の態様では、電子線の照射経路を真空状態として、電子線を微細 孔内に照射することができ、フッ素樹脂の精度のよい除去が可能である。

かかる本発明のヘッド部材では、その表面にプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜が形成されている。すなわち、ヘッド部材の表面上には、他の材料からなる下地層は存在せず、ヘッド部材上にはフッ素樹脂からなる撥インク膜のみが直接且つ密着性よく形成されていることになる。

このような撥インク膜は、直鎖状のパーフロロカーボンをプラズマ重合させることによって形成するのが好ましい。さらには、この直鎖状のパーフロロカーボンと四フッ化炭素とを所定室内導入して混合後、プラズマ重合するのが好ましい。このようにすると、室内に導入された四フッ化炭素がプラズマ化して、活性なフッ素ラジカルを多く生成する。このため、パーフロロカーボン重合時に生じる未結合手にフッ素ラジカルを結合することができる。従って、形成されるフッ素樹脂からなる撥インク膜における水酸基や水素原子の割合を大幅に低減できるとともに、撥インク膜中のフッ素の割合を高めることができる。

25 また、四フッ化炭素はパーフロロカーボンを重合させて分子量の大きいフッ素 樹脂を形成するとともに、分子量の小さいフッ素樹脂のエッチング処理も同時に 行うことができる。このため、全体として分子量の大きいフッ素樹脂からなる撥 インク膜を成膜することができる。

このため、撥インク性に優れた撥インク膜を噴射面上に成膜することができ、

噴射面上に残存インクが付着する事態を防止することができる。また、撥インク 膜は、上述したように未結合手にフッ素ラジカルが結合しているため、大気中に おいてもフッ素樹脂が酸化するおそれがない。

本発明に用いるパーフロロカーボンは、飽和構造を有していることが好ましい。これにより、不飽和構造のパーフロロカーボンよりも重合時に発生する未結合手の数を少なくすることができる。従って、上記水酸基や水素原子と結合する割合を一層少なくすることができるとともに、それに伴って重合度を上げることができる。これにより、撥インク効率をさらに高めることができる。

また、本発明に用いるパーフロロカーボンが、炭素を少なくとも6つ以上有することが好ましい。このように、撥インク膜原料となるパーフロロカーボンの分子量を比較的大きいものとすることで、重合して形成するフッ素樹脂の分子量も大きくすることができる。また、このように撥インク膜を分子量の大きいフッ素樹脂にて形成することができるため、これにより撥インク効率を上げることができる。さらには、パーフロロカーボンが、炭素を8つ以上有することが好ましい。このようなパーフロロカーボンは常温で液体若しくは気体として存在する。また、真空中では容易に気体となるため、加熱に必要がなく、重合処理に際して取り扱いを容易とすることができる。

#### 図面の簡単な説明

- 20 第1図は、本発明の実施形態1に係るインクジェット式記録ヘッドの概略を示す断面図である。
  - 第2図は、本発明の実施形態1に係る撥インク処理装置の概略断面図である。
  - 第3図は、本発明の実施形態1におけるプラズマ重合を示した工程図である。
  - 第4図は、撥インク膜の撥インク性能を示す説明図である。
- 25 第5図は、大気中のプラズマ重合の問題点を示す説明図である。
  - 第6図は、本発明の実施形態1に係る微細孔内フッ素樹脂除去装置を示す説明 図である。

第7図は、本発明の実施形態2に係る微細孔内フッ素樹脂除去装置を示す説明 図である。 第8図は、本発明の実施形態3に係る微細孔内フッ素樹脂除去装置を示す説明 図である。

第9図は、本発明の実施形態4に係る微細孔内フッ素樹脂除去装置を示す説明 図である。

- 5 第10図は、本発明の実施形態5に係るノズルプレートの概略を示す斜視図及 び断面図である。
  - 第11図は、接触角の測定方法を説明する概略図である。
  - 第12図は、本発明の一実施形態に係るインクジェット式記録装置の概略図である。
- 10 第13図は、従来のノズルプレートの概略を示す断面図である。
  - 第14図は、従来のノズルプレートの概略を示す断面図である。
  - 第15図は、従来におけるフッ素樹脂除去方法を示す説明図である。
  - 第16図は、従来におけるフッ素樹脂除去方法を示す説明図である。

#### 15 本発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施形態について図面を用いて詳細に説明する。 (実施形態1)

第1図は、本発明の実施形態1に係るインクジェット式記録ヘッドの断面図である。

20 まず、本実施形態に係るインクジェット式記録ヘッドについて説明する。本実施形態に係るインクジェット式記録ヘッド10は、縦変位型のインクジェット式記録ヘッドであり、第1図に示すように、例えば、シリコン単結晶基板からなるスペーサ11には複数の圧力発生室12が並設されている。このスペーサ11の一方面側は弾性板13によって封止され、他方面側は、本実施形態のヘッド部材、すなわち、複数の噴射孔14を有するノズルプレート15によって封止されている。また、スペーサ11には、圧力発生室12にインク供給口16を介して連通するリザーバ17が形成されており、リザーバ17には、図示しないインクタンクが接続される。

ここで、本実施形態のノズルプレートは、例えば、ステンレス鋼(SUS)か

15

20

25

らなり、孔径が約20μmの複数の噴射孔14が所定位置に穿設されている。また、これらの噴射孔14は、基本的には略直線的に形成されているが、インク導入側の端部近傍では、径が漸大するように形成されている。また、ノズルプレート15の一方面側の各噴射孔14に対応する領域には、厚さ方向の一部を除去したクレータ部18がそれぞれ設けられ、このクレータ部18によって噴射孔14の周縁部が保護されている。なお、このクレータ部18は、勿論、複数の噴射孔14に対向する領域に連続的に設けられていてもよい。

一方、弾性板13の圧力発生室12とは反対側には、圧電素子19の先端が当接している。圧電素子19は、圧電材料20と、電極形成材料21及び22とを交互にサンドイッチ状に挟んで積層構造になるように構成され、振動に寄与しない不活性領域が固定基板23に固着されている。なお、固定基板23と、弾性板13、スペーサ11及びノズルプレート15とは、基台24を介して一体的に固定されている。

このように構成されたインクジェット式記録ヘッド10は、圧電素子19の電極形成材料20及び21に電圧が印加されると、圧電素子19がノズルプレート15側に伸張するから、弾性板13が変位し、圧力発生室12の容積が圧縮される。従って、例えば、予め電圧を除去した状態から電圧を30V程度印加し、圧電素子19を収縮させてインクをリザーバ17からインク供給口16を介して圧力発生室12に流れ込ませることができる。また、その後、電圧を印加することにより、圧電素子19を伸張させて弾性板13により圧力発生室12を収縮させ、噴射孔14からインク滴を吐出させる。

また、本実施形態のノズルプレート15の表面上には、撥インク処理が施されている。具体的には、ノズルプレート15の表面上の各噴射孔14に対応する領域、すなわち、各クレータ部18の底面に、ノズルプレート15の表面上でプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜25が形成されている。

したがって、ノズルプレート15の表面上には、他の材料からなる下地層は存在せず、ノズルプレート15上にはフッ素樹脂からなる撥インク膜25のみが直接且つ密着性よく形成されていることになる。

このように、ノズルプレート15の表面に撥インク膜25を設けることにより、

撥インク性に優れた撥インク膜25をノズルプレート15の表面上に成膜することができ、ノズルプレート15の表面上に残存インクが付着する事態を防止することができる。したがって、インク吐出特性を常に良好に保持することができる。

5 また、本実施形態では、ノズルプレート15上に下地層を設けることなく、表面上にプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜25を設けているため、撥インク膜25の撥インク性を向上すると共に、密着性及び耐久性を向上することができる。

なお、撥インク膜25の製造過程において、この撥インク膜25は噴射孔14 10 内にも形成されるが、噴射孔14内に撥インク膜は存在しないことが好ましい。 このため、本実施形態では、噴射孔14内の撥インク膜を除去している。このよ うに、噴射孔14内に撥インク膜が存在しないようにすることにより、インク吐 出特性を良好に保持することができる。この噴射孔14内に形成された撥インク 膜の除去方法については、詳しく後述する。

15 また、撥インク膜25は、本実施形態では、ノズルプレート15の表面上の噴射孔14に対向する領域にそれぞれ設けるようにしたが、勿論、この撥インク膜は、ノズルプレート15の全面に設けられていてもよい。

ここで、このような撥インク膜25の形成方法について説明する。

まず、撥インク膜25の形成に用いる撥インク処理装置30について説明する。 20 撥インク処理装置30は、第2図に示すように、撥インク処理を内部で行わせる 室となる真空チャンバ31を有している。この真空チャンバ31は真空手段であ る真空ポンプ32に接続してあり、真空ポンプ32により真空チャンバ31内は 133Pa(1Torr)程度の圧力に保持することができる。このように真空 チャンバ31内を真空にしておくことで、大気中に含まれている水分子等を排除 して撥インク処理を行うことができる。

また、真空チャンバ31の上面には、放電部である断面凸形状の高周波電極33が挿入配置してある。高周波電極33は真空チャンバ31の外部に設けた高周波電源34に接続してあり、この高周波電源34により高周波電極33に電圧を印加させている。本実施形態においては、13.56MHz程度の高周波を用い

10

15

20

25

ているが、この周波数は用途に応じて変更することができる。そして、高周波電極33は、真空チャンバ31に絶縁体35を介して配置してある。このように絶縁体35を介在させため、高周波電源34から電圧を印加される高周波電極33と真空チャンバ31との絶縁が確保できる。一方、真空チャンバ31の壁面は、

アース36に接続してある。これにより、真空チャンバ31の壁面は接地を確保させることができる。このため、真空チャンバ31内に導入される四フッ化炭素37やアルゴン38に高電圧を印加してプラズマ化させることができる。

また、真空チャンバ31床面には、温度維持手段である冷却台座39を介してノズルプレート15が配置してある。冷却台座39は内部に冷却水を流入させており、この冷却水にて冷却台座39上に配置したノズルプレート15を冷却すると共に、一定の温度に維持させている。このようにノズルプレート15を接地電極部側に配置したことで、ノズルプレート15のインク噴射面15a上に、プラズマ重合によるフッ素樹脂からなる撥インク膜25とすることができる。本実施形態においては、冷却台座39によりノズルプレート15の表面が25℃程度となるように冷却保持している。これにより、ノズルプレート15の表面(噴射面15a)への撥インク膜25の凝結が促進される。

なお、本実施形態では、温度維持手段としてノズルプレート15を冷却保持する冷却手段を設けるようにしたが、この冷却手段の替わりに、あるいは冷却手段に加えて、ノズルプレート15を常温よりも高い温度に維持するヒータ等の加熱手段を設けるようにしてもよい。この加熱手段を設ける場合には、ノズルプレート15の表面を比較的高い温度、例えば、約60℃程度の一定温度に維持することによって、撥インク膜25の凝結が促進され、成膜時間を短縮することができる。

そして、真空チャンバ31内には、撥インク膜原料であるパーフロロカーボン 40が流通経路 41を介して導入可能となっている。本実施形態においては、パーフロロカーボン 40として  $C_8$   $F_{18}$  を用いている。パーフロロカーボン 40 は供給手段となる容器 42 中に液体状態で配置されている。容器 42 下部にはヒータ 43 が設けてあり、このヒータ 43 により容器 42 中のパーフロロボン 40 を加熱できるようにしている。容器 42 は流通経路 41 により真空チャンバ 30

1と接続され、大気圧よりも大幅に低い圧力に保持されている。このため、パーフロロカーボン40を大気圧の場合に比して低い温度でガス化することができる。本実施形態においては、ヒータ43によりパーフロロカーボン40を50℃程度に加熱することで、パーフロロカーボン40をガス化することができる。前記容器42の上部には、流通経路41の一端が接続されてなり、他端を真空チャンバ31に接続している。このため、容器42中のガス化されたパーフロロカーボン40は真空チャンバ31側の負圧により吸引され、流通経路41中を通って真空チャンバ31内に導入することができる。また、真空チャンバ31には、流通経路41と同様の流通経路44及び流通経路45が接続してあり、この流通経路44及び流通経路45が接続してあり、この流通経路44及び流通経路45が接続してあり、この流通経路44及び流通経路45はそれぞれ四フッ化炭素(CF4)37及びアルゴン(Ar)38の供給源に接続してある。そして、パーフロロカーボン40と同様に四フッ化炭素37及びアルゴン38を真空チャンバ31内に導入することができるのである。

5

10

15

20

25

また、それぞれの流通経路41,44,45には流量制御弁(Mass F1 ow制御弁)46が設けてあり、真空チャンバ31内に流入するそれぞれのガスの流量を必要に応じて調整することができるようにしている。そして、パーフロロカーボン40の流量制御弁46には、結露防止用ヒータ47が設けてある。これにより、パーフロロカーボン40が真空チャンバ31内で結露する事を防止することができる。本実施形態においては、結露防止用ヒータ47は流通経路41を80℃程度の温度に加熱している。

このように構成した撥インク処理装置30の作用は以下のようになる。容器42中のパーフロロカーボン40はヒータ43により50℃程度に加熱される。上述したように容器42は真空チャンバ31に接続されて負圧となるため、パーフロロカーボン40は50℃程度の加熱で容易にガス化させることができる。本実施形態においては、パーフロロカーボンとして用いたC<sub>8</sub>F<sub>18</sub>は炭素を8つ以上有しているため、常温で液体若しくは気体として存在する。また真空中では容易に気体となるため、加熱の必要がなく重合処理に際して取り扱いを容易とすることができる。このとき、パーフロロカーボン40は、結露防止用ヒータ47により結露を防止できる80℃程度の温度に加熱されて、真空チャンバ31内に導入

WO 01/89843 PCT/JP01/04248

20

される。そして、パーフロロカーボン40に加えて、四フッ化炭素37、アルゴン38がそれぞれ真空チャンバ31内に導入される。

第3図は、本実施形態におけるプラズマ重合を示した工程図である。上述したように、真空チャンバ31内には、高周波電圧が印加されているため、真空チャンバ31内に導入されたパーフロロカーボン40や四フッ化炭素37、アルゴン38はプラズマ化され、アルゴンラジカルやフッ素ラジカル48などのプラズマ粒子が発生する。このようなプラズマ粒子がパーフロロカーボン40の結合の弱い部分を切断して、重合反応させるのである。

すなわち、第3図に示したように、パーフロロカーボン40は、プラズマ粒子により重合反応が発生して、フッ素樹脂49を形成する。本実施形態においては、パーフロロカーボン40として用いたC<sub>8</sub> F<sub>18</sub> は炭素を6つ以上有しているため、重合する際に形成されるフッ素樹脂49の分子量も大きくすることができる。また、第3図に示したように重合の際に結合相手のいない未結合手50が発生するが、C<sub>8</sub> F<sub>18</sub> は直鎖状かつ飽和構造であるため、環状のものや不飽和構造のものに比べて重合する際に発生する未結合手の割合を少なくすることができる。このように、真空中でプラズマ重合を行うことにより、大気中の水酸基や水素原子により重合反応が遮断されるおそれもないため、分子量の大きいフッ素樹脂49を形成することができる。また、パーフロロカーボン40として直鎖状のパーフロロカーボンC<sub>8</sub> F<sub>18</sub>を用いているため、直鎖状のフッ素樹脂49を形成することができる。

10

15

20

25

また、このとき四フッ化炭素37は、解離して、例えば第3図に示したような活性な遊離基51とフッ素ラジカル48となっている。このフッ素ラジカル48が未結合手50に結合することにより、形成したフッ素樹脂52のフッ素含有率を向上するとともに、水酸基や水素原子の含有率を低減することができる。さらに、フッ素樹脂52の酸化反応を防止することができる。これにより、形成したフッ素樹脂52の撥インク性を高めることができる。また、四フッ化炭素37はパーフロロカーボン40を重合させて分子量の大きいフッ素樹脂52を形成するとともに、分子量の小さいフッ素樹脂のエッチング処理も同時に行うことができる。このため、全体として分子量の大きいフッ素樹脂52を成膜することができる。このため、全体として分子量の大きいフッ素樹脂52を成膜することがで

きる。このため、撥インク性に優れたフッ素樹脂からなる撥インク膜25をノズルプレート15の噴射面15a上に成膜することができ、噴射面15a上に残存インクが付着する事態を防止することができる。

第4図は、成膜した撥インク膜の性能の良否を示す説明図である。第4図の縦 軸には、形成した撥インク膜全体に含まれる水酸基の割合(以下、「水酸化度」 という)を示している。そして、第4図の横軸には、重合度の逆数(以下、「比 **重合度」という)を示している。本願発明者は、撥インク膜の撥インク性能が上** 記した水酸化度と比重合度に関係するとの知見を得た。すなわち、撥インク膜に 水酸基が含まれているとその分だけ撥インク性が低下する。このため、水酸基の 割合が少ないほど、すなわち縦軸に示した水酸化度の値が小さいほど撥インク膜 10 の性質がよいことを示すことになるのである。一方、比重合度は、フッ素樹脂全 体の中に含まれる C F 。の割合で求めることができる。 形成されるフッ素樹脂の 終端部にはCF₃基が結合するからである。上記したように、形成したフッ素樹 脂の分子量が大きいほど、撥インク膜の性質がよい。すなわち、横軸の比重合度 の値が小さいほど撥インク膜の性質がよいことになる。従って、原点に近い値を 15 とるほど、撥インク膜としては性質がよいのである。第5図を用いて本実施形態 において形成した撥インク膜の性質について、以下に各実施例及び比較例を示し て説明する。

### 《比較例1》

20 第4図のAに示した場合について述べる。Aは、フッ素樹脂とニッケルとを共析メッキして鋼(SUS)からなるノズルプレートの噴射面上に形成した撥インク膜である。この撥インク膜Aの形成時間は120分であり、300Wの電力を印加している。この撥インク膜Aの膜厚は2μmである。このような撥インク膜Aは、第4図に示したように、水酸化度約0.025であるとともに、比重合度25 約0.06となった。

#### 《比較例2》

第4図のBに示した場合について述べる。Bは、環状のパーフロロカーボンC $_4F_8$ を大気中でプラズマ重合して鋼 (SUS)からなるノズルプレートの上に形成した撥インク膜である。この撥インク膜Bの形成時間は20分であり、500

Wの電力を印加している。この撥インク膜Bの膜厚は 0.0 4 μmである。このとき、四フッ化炭素は導入していない。このような撥インク膜Bは、第4図に示したように、水酸化度約 0.115 であるとともに、比重合度約 0.27となった。

5 このように、BはAに比べて水酸化度、比重合度ともに大きく増大し、機イン ク性において大きく劣っているが、本願発明者はこの点について以下のような知 見を得た。第5回は、大気中におけるプラズマ重合によるフッ素樹脂形成の問題 点を示した説明図である。環状のパーフロロカーボンを重合させて形成したフッ 素樹脂149には、第5図に示したように結合相手のいない未結合手150が発 生する。このような未結合手150に大気中の水分子153が接触すると、水分 10 子153の水酸基154や水素原子155が未結合手150と結合してしまう。 このため、形成したフッ素樹脂152は水酸基154や水素原子155を多量に 含み、これにより撥インク性が著しく低下していると考えられる。また、このよ うなフッ素樹脂152は空気等に触れると酸化され、これにより撥インク性が低 下すると考えられる。また、このような水酸基154や水素原子11が前記未結 15 合手150と結合することで、重合反応が阻害され、そして停止する場合もある。 このため、形成されるフッ素樹脂152の分子量に大きなバラツキが生じ、これ も膜質を悪くする原因となっていると考えられる。

#### 《実施例1》

20 第4図のCに示した場合について述べる。Cは、直鎖状のパーフロロカーボン  $C_8F_{18}$ を真空中でプラズマ重合して鋼(SUS)からなるノズルプレートの表面上に形成した撥インク膜である。この撥インク膜Cの形成時間は20分であり、200Wの電力を印加している。この撥インク膜Cの膜厚は $0.1\mu$ mである。このとき、四フッ化炭素は導入していない。このような撥インク膜Cは、第4図 に示したように、比水酸化度約0.025であるとともに、比重合度約0.18となった。

このCはBに比べて比重合度、水酸化度ともに大きく減少させることができ、 撥インク性において性能を向上できている。また、Aに比べても水酸化度の値に おいてはほぼ同等となっている。

#### 《実施例2》

第4図のDに示した場合について述べる。Dは、直鎖状のパーフロロカーボン C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>を真空中でプラズマ重合してノズルプレートの表面上に形成した撥イ ンク膜である。この撥インク膜Dの形成時間は20分であり、300Wの電力を 印加している。このプラズマ重合の際には、四フッ化炭素を導入している。ノズ ルプレートの材質はポリイミドであり、撥インク膜の膜厚は $0.04 \mu m$ である。 また、Dは、パーフロロカーボン $C_8F_{18}$ をプラズマ重合する室と別な処理室に ノズルプレートを設けて、当該処理室にプラズマを導いてノズルプレートの表面 上に撥インク膜を形成している。このような撥インク膜Dは、第4図に示したよ うに、水酸化度約0.035であるとともに、比重合度約0.06となった。 このDはBに比べて比重合度、水酸化度ともに大きく減少させることができ、 撥インク性において性能を向上できている。また、Aに比べても水酸化度、比重 合度の値において、ともにほぼ同等とすることができ、撥インク性においてほぼ 同等とすることができている。

#### 《実施例3》 15

10

20

25

第4図のEに示した場合について述べる。Eは、直鎖状のパーフロロカーボン C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>を真空中でプラズマ重合してノズルプレートの表面上に形成した撥イ ンク膜である。この撥インク膜Eの形成時間は10分であり、350Wの電力を 印加している。このプラズマ重合の際には、四フッ化炭素を導入している。ノズ ルプレートの材質は鋼(SUS)であり、350Wの電力を印加している。この 撥インク膜Εの膜厚は0.03μmである。また、Eは、実施形態で示したよう にプラズマ放電させる電極の一方にノズルプレートを配置して、このノズルプ レートの表面上で直接フッ素樹脂を形成して撥インク膜としたものである。この ような撥インク膜Eは、第5図に示したように、水酸化度約0.015であると ともに、比重合度約0.06となった。

このEはBに比べて比重合度、水酸化度ともに大きく減少させることができ、 撥インク性において性能を向上できている。 また、 Aに比べても水酸化度、 比重 合度の値において、ともにほぼ同等かそれ以上とすることができ、撥インク性に おいてほぼ同等かそれ以上とすることができている。

10

15

#### 《実施例4》

第4図の下に示した場合について述べる。下は、直鎖状のパーフロロカーボン  $C_8F_{18}$ を真空中でプラズマ重合してノズルプレートの表面上に形成した撥インク膜である。この撥インク膜下の形成時間は10分であり、400 Wの電力を印加している。この撥インク膜下の膜厚は0.02  $\mu$ mである。このプラズマ重合の際には、四フッ化炭素を導入している。ノズルプレートの材質はボリイミドであり、撥インク膜の膜厚は0.02  $\mu$ mである。また、下は、実施形態で示したようにプラズマ放電させる電極の一方にノズルプレートを配置して、このノズルプレートの表面上で直接フッ素樹脂を形成して撥インク膜としたものである。このような撥インク膜下は、第4図に示したように、水酸化度約0.015であるとともに、比重合度約0.05となった。

このFはBに比べて比重合度、比水酸化度ともに大きく減少させることができ、 撥インク性において性能が向上している。また、Aに比べても比水酸化度、比重 合度の値において、ともに値を低減することができ、撥インク性において共析 メッキの場合よりも性能が向上することができた。

以上のように、C~Fに示した撥インク膜は、比水酸化度が、0.2以下の範囲に抑えられ、比重合度も、0.2以下の範囲に抑えられおり、このように撥インク膜の比水酸化度及び比重合度を比較的低く抑えることにより、撥インク膜の撥インク性を向上することができることが分かる。

20 また、C~Fに示した撥インク膜は、共析メッキで問題となっていたようなノ ズルプレートの洗浄を行う必要もなく、そのための時間や労力を大きく短縮でき る。また、インク噴射孔の形状が入り組んでいても噴射面に撥インク膜を形成す ることができる。そして、共析メッキの場合よりコストを10分の1程度に低減 させることができる。また、撥インク膜の耐久性を向上させることができる。

25 なお、上述のようにプラズマ重合で撥インク膜25を形成すると、ノズルプレート15の噴射孔14内に撥インク膜25aが形成される場合があるが、この噴射孔14内の撥インク膜25aは除去することが好ましい。

以下、この噴射孔14中の撥インク膜25aの除去方法について説明する。なお、第6図は、噴射孔内フッ素樹脂除去装置60を示す説明図である。

本実施形態の噴射孔内フッ素樹脂除去装置60では、吸引部であるプレート状の真空吸引板61上に、ノズルプレート15を配置してある。真空吸引板61は、上面部を金属からなる多孔板形状に形成している。これにより、真空吸引手段61を介してノズルプレート15の噴射孔14内のガスを流通することが可能となっている。そして、真空吸引板61の下部には吸引手段である真空ポンプ62が接続してあり、この真空ポンプ62により真空吸引板61内のガスを吸引することができるようにしている。

5

10

15

20

25

そして、ノズルプレート15の上方には、高周波電極部63が設けてある。この高周波電極部63は、高周波電源64に電気的に接続している。本実施形態においては、高周波電源64は、13.56MHz程度の高周波電力を高周波電極部63に印加する。

本実施形態においては、真空吸引板 6 1 は外形が直方体形状の箱体形状をなし、この箱体形状の下面側にてアース 6 5 に電気的に接続してある。このように、真空吸引板 6 1 は接地電極部 6 6 としての機能を有している。これにより、高周波電極部 6 3 と接地電極部 6 6 間において、気体放電 6 7 を発生させることができるようになっている。このように、高周波電源 6 4 と高周波電極部 6 3、そして接地電極部 6 6 は、プラズマ発生手段となっている。

また、高周波電極部63と接地電極部66との間には、図示しない供給源から処理ガス68が供給されるようにしている。本実施形態においては、処理ガス68としてHeガスを用いている。この処理ガス68としては、気体放電が容易に発生させ得る不活性ガスを好ましく用いることができる。

このように構成した装置において、噴射孔14内のフッ素樹脂からなる撥インク膜25 aは以下のように除去することができる。すなわち、高周波電極部63と接地電極部66との間に処理ガス68を導入する。処理ガス68は、第7図に示したように発生した気体放電67によりプラズマ化する。本実施形態においては、処理ガス68を大気圧下でプラズマ化している。このため、処理ガス68をプラズマ化するのに高価な真空装置を必要としないため、コストを安価に低減することができる。また、処理ガス68のプラズマ化を行う領域を真空にするための真空引き処理をする必要がない。このため、撥インク膜25a除去の処理に要

する時間を短縮化することができる。

5

10

15

20

25

上述したように、接地電極部 6 6の上には、ノズルプレート 1 5を配置してある。このため、ノズルプレート 1 5の噴射孔 1 4内に付着している撥インク膜 2 5 aは、気体放電 6 7の経路上にあるため、プラズマ化した処理ガス 6 8 aにより分解され、噴射孔 1 4 から除去することができる。すなわち、撥インク膜 2 5 aは、活性化した処理ガスにより結合が $CF_3$ 、 $CF_2$ 等に切断される。結合が切断された部分( $CF_3$ 、 $CF_2$ )は撥インク膜 2 5 aから遊離し、これにより噴射孔 1 4 から除去することができる。また、上述したように、ノズルプレート 1 5 は、噴射面 1 5 aに形成した撥インク膜 2 5 が接地電極部 6 6 側に対向するように配置している。このため、プラズマ化した処理ガス 6 8 a が撥インク膜 2 5 に直接当たることがない。

そして、上述したように接地電極部66は、真空吸引板61と一体的に形成し てある。このため、プラズマ化した処理ガス68aを直ちに噴射孔14内に流入 して撥インク膜25 aの分解処理を行うことができるとともに、分解処理を行っ た処理ガス68aを噴射孔14内から排出することができる。ゆえに、噴射孔1 4の周囲に形成した撥インク膜25は、処理ガスにより除去されるおそれがない。 従って、噴射孔14の周囲に悪影響を及ぼすことなく、噴射孔14内の撥インク 膜25 aを除去することができる。また、噴射孔14内には、プラズマ化した処 理ガス68aを真空ポンプ62により真空吸引板61から連続的に吸引するこ とができるため、極めて短時間に撥インク膜25aを分解して噴射孔14内から 除去することができる。本実施形態においては、膜厚0.2 μm程度の撥インク 膜25を形成した場合に、およそ8秒程度で噴射孔14内の撥インク膜25aの 分解を行うことができる。これにより処理ガス68をプラズマ化するのに高価な 真空装置を必要としないため、コストを安価に低減することができる。また、処 理ガス68のプラズマ化を行う領域を真空にするための真空引き処理をする必 要がない。このため、フッ素樹脂除去の処理に要する時間を短縮化することがで きる。

なお、本実施形態では、噴射孔内フッ素樹脂除去装置 6 0 が、撥インク処理装置 3 0 とは別装置となっているが、勿論、これらは一体的な装置とすることもで

きる。

また、噴射孔14内の撥インク膜 (フッ素樹) 除去方法は、上述した方法に限定されず、以下に説明する実施形態2~4の除去方法を用いることもできる。なお、以下の実施形態2~4において、実施形態1と同一の部材については同じ名称を付してその説明を一部省略する。

## (実施形態2)

第7図は、実施形態2の噴射孔内撥インク膜除去装置70を示す説明図である。 ノズルプレート15は真空吸引板61の上に配置されている。本実施形態におい ては、ノズルプレート15の上方にプラズマ発生手段を設けてある。 すなわち、 第7図に示したように、ノズルプレート15の左上側に、アース65に接続した 10 接地電極部66が配置してある。そして、ノズルプレートの右上側に、高周波電 源64に接続した高周波電極部63が配置してある。高周波電極部63と接地電 極部66とは、ノズルプレート15の上方で対向するように配置してある。これ により、高周波電極部63と接地電極部66との間で気体放電67を発生するこ とができるようにしている。そして、第7図に示したように、上方から処理ガス 15 68が図示しない供給手段により供給され、気体放電67によりプラズマ化され る。このプラズマ化された処理ガス68がノズルプレート15の噴射孔14内に 流入して撥インク膜25 aの除去を行うことができる。そして、撥インク膜25 aを分解した処理ガス68は、真空吸引板61を介して真空ポンプ62により吸 20 引される。このようにすることで、処理ガス68の撥インク膜25への影響を防止 止することができる。

### (実施形態3)

25

第8図は、実施形態3の噴射孔内撥インク膜除去装置80を示す説明図である。 本実施形態においては、紫外線81により噴射孔14のフッ素樹脂24aを除去 する場合について示している。第8図に示したように、本実施形態においては、 ノズルプレート15を配置するチャンバ82が設けてある。チャンバ72の上部 には、紫外線照射手段である紫外線照射ランプ83が設けてあり、紫外線照射ラ ンプ83から紫外線81を下方に向けて照射することができる。チャンバ82内 の下部には、ノズルプレート15が第8図に示したように配置してある。また、

本実施形態においては、チャンバ82に減圧手段である真空ポンプ84を接続し てあり、真空ポンプ84によりチャンバ82内を真空近くの圧力に保持させてい る。これにより、チャンバ82内の紫外線照射ランプ83から下方に照射された 紫外線81は、大きく拡散したり散乱することなく噴射孔14内の撥インク膜2 5aを照射することができる。噴射孔14内の撥インク膜25aは紫外線81に より分解されるため、紫外線81を照射することで撥インク膜25aを噴射孔1 4内から除去することができる。また、紫外線81は、反射すると直ちに減衰す る性質を有している。このため、撥インク膜25aに入射した紫外線81が反射 して噴射面15aの撥インク膜25に入射するといった事態を防止することが できる。このため、噴射孔14の周囲の撥インク膜25に影響を及ぼすことなく、 噴射孔14内の撥インク膜25 aの除去を行うことができる。このような紫外線 としては、波長が380mm以下のものを好ましく用いることができ、特に波長 が200nm以下のものを好ましく用いることができる。また、膜厚 $0.2\mu$ m の撥インク膜25を形成した場合に紫外線81で噴射孔14内の撥インク膜2 5 a の除去を行う場合には、処理時間として 1 0 分から 3 0 分程度の時間がかか る。

#### (実施形態4)

5

10

**15** 

20

25

第9図は、実施形態4の噴射孔内フッ素樹脂除去装置90を示す説明図である。本実施形態においては、電子線91により噴射孔14内の撥インク膜25aを除去する場合について示している。第9図に示したように、チャンバ72の上部には、電子線照射手段である電子銃92が設けてあり、この電子銃92によりチャンバ82内下方に向けて電子線91を照射することができるようにしている。また、電子銃92はチャンバ82に支持されており、電子線92を下方に向けて照射することができる。そして、電子線91は図示しないコイルにより発生した磁場により、任意に電子線91の方向を変えることができる。チャンバ82内下部には、ノズルプレート15が配置してある。そして、チャンバ82には、真空ボンプ84が接続してあり、真空ポンプ84によりチャンバ82内を真空状態に保持できるようになっている。これにより、電子線91の平均自由工程を伸ばすことができるとともに、散乱によるエネルギー損失を避けることができる。電子線

5

15

20

25

91は、直進性に極めて優れているとともに、電界を印加することにより電子線 91の方向や量を容易に調整することができる。このため、噴射孔14の周囲に 影響を与えることなく短時間に噴射孔14内の撥インク膜25 aを除去することができる。本実施形態においては、膜厚0.2 $\mu$ m程度の撥インク膜25を形成した場合に、約10秒程度の短時間で噴射孔14内の撥インク膜25 aを除去することができる。

なお、実施形態1~4で説明した噴射孔内の撥インク膜の除去方法及び除去装置は、ノズルプレート以外のものであっても、比較的内径の小さい微細孔内のフッ素樹脂を除去する場合には、好適に用いることができる。

# 10 (実施形態 5)

第10図は、実施形態5に係るノズルプレートの概略を示す斜視図及び断面図である。

本実施形態は、シリコン単結晶基板でノズルプレートを形成した例である。第10回に示すように、本実施形態のノズルプレート160には、それぞれ段状断面を有する複数の噴射孔14Aが設けられている。すなわち、インク吐出方向の前側には、円形の小断面ノズル部分161(小断面側の部分)が形成され、後側には円形の大断面ノズル部分162(大断面側の部分)が形成されており、これらの境界部分は環状の断面163となっている。したがって、噴射孔14Aの軸方向に沿って切断した断面形状は先端側に向けて断面が階段状に小さくなっている。また、噴射孔14Aの先端開口14aは、ノズルプレート160の表面に設けられたクレータ部18の底面に開口している。

また、このような本実施形態のノズルプレート 160の噴射面には、各噴射孔 14 Aに対応する領域に、この噴射面上でプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜 25 が形成されている。なお、図示しないが、実際にはシリコン単結晶基板からなるノズルプレート 160 上には、表面が酸化することにより酸化シリコン ( $SIO_2$ ) 層が形成されるため、撥インク膜 25 は、この酸化シリコン層上に設けられることになる。

このように、シリコン単結晶基板からなるノズルプレート160の噴射面に、 この噴射面上でプラズマ重合させて撥インク膜25を設けた場合であっても、撥 インク性の比較的高い撥インク膜とすることができる。

ここで、本実施形態のノズルプレート160、すなわち、シリコン単結晶基板からなり、表面上にプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜を有するノズルプレート (シリコンノズルプレート)と、上述した《比較例1》の共析メッキによって撥インク膜を設けたノズルプレート (SUSノズルプレート)とのそれぞれの撥インク膜25上に、第11図に示すように、水及びインク滴165を注射器166で滴下し、その接触角 $\theta$ を調べた。その結果を下記表1に示す。なお、接触角 $\theta$ の測定に用いた測定装置は、Contact Angle System OCA (共和界面科学株式会社製)である。

## 10 【表1】

5

15

20

25

|     |     | SUSノズルプレート | シリコンノズルプレート |
|-----|-----|------------|-------------|
| 接触角 | 水   | 138.7°     | 130.8°      |
|     | インク | 73.6°      | 70.2°       |

表1の結果からも明らかなように、ノズルプレートをシリコン単結晶基板で形成した場合であっても、プラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜を設けることにより、共析メッキの場合と同等の撥インク性を有する撥インク膜とすることができる。

#### (他の実施形態)

以上、本発明について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではない。

例えば、上述した実施形態では、ヘッド部材としてステンレス鋼あるいはシリコン単結晶基板からなるノズルプレートを例示したが、ヘッド部材としては、ノズルプレートに限定されず、例えば、噴射孔と共に、圧力発生室の少なくとも一部が一体的に形成されたヘッド部材であってもよい。

また、例えば、上述の実施形態では、縦振動型のインクジェット式記録ヘッドを例示して説明したが、これに限定されず、例えば、成膜及びリソグラフィプロセスを応用して製造される薄膜型の圧電素子、又はグリーンシートを貼付する等の方法により形成される厚膜型の圧電素子等のたわみ変位型の圧電素子を有するインクジェット式記録ヘッド、あるいは静電振動式のインクジェット式記録

10

15

20

ヘッド等にも適用することができる。

さらに、上述した圧電振動式のものに限定されず、例えば、バブルジェット式のもの等、種々の構造のインクジェット式記録ヘッドに応用することができることはいうまでもない。

5 このように、本発明は、その趣旨に反しない限り、種々の構造のインクジェット式記録ヘッドに応用することができる。

なお、上述した各実施形態のインクジェット式記録ヘッドは、インクカート リッジ等と連通するインク流路を具備する記録ヘッドユニットの一部を構成し て、インクジェット式記録装置に搭載される。第12図は、そのインクジェット 式記録装置の一例を示す概略図である。

第12図に示すように、インクジェット式記録ヘッドを有する記録ヘッドユニット1A及び1Bは、インク供給手段を構成するカートリッジ2A及び2Bが着脱可能に設けられ、この記録ヘッドユニット1A及び1Bを搭載したキャリッジ3は、装置本体4に取り付けられたキャリッジ軸5に軸方向移動自在に設けられている。この記録ヘッドユニット1A及び1Bは、例えば、それぞれブラックインク組成物及びカラーインク組成物を吐出するものとしている。

そして、駆動モータ6の駆動力が図示しない複数の歯車およびタイミングベルト7を介してキャリッジ3に伝達されることで、記録ヘッドユニット1A及び1Bを搭載したキャリッジ3はキャリッジ軸5に沿って移動される。一方、装置本体4にはキャリッジ軸5に沿ってプラテン8が設けられており、図示しない給紙ローラなどにより給紙された紙等の記録媒体である記録シートSがプラテン8に巻き掛けられて搬送されるようになっている。

以上説明したように、本発明においては、真空状態に保持された室内でプラズマ重合させているため、大気中に含まれる水分子などがプラズマ重合時に付着するおそれがない。このため、撥インク性の高いフッ素樹脂を形成することができる。このようにプラズマ重合で撥インク膜を形成することにより、共析メッキの場合に比して時間を大幅に短縮することができる。そして、共析メッキの場合よりコストを大幅に低減させることができる。また、撥インク膜の耐久性を向上させることができる。

また、本発明においては、噴射孔等の微細孔内のフッ素樹脂の分解除去を短時間で行うことができる。また、このように短時間でフッ素樹脂の除去を行えるため、微細孔の周囲に与える影響も少なくすることができる。

# 請求の範囲

- 1. インクを吐出する複数の噴射孔を具備するヘッド部材において、前記噴射 孔の開口する表面に、当該表面上でプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥イ ンク膜を有することを特徴とするヘッド部材。
  - 2. 請求の範囲1において、前記撥インク膜が、直鎖状のパーフロロカーボンをプラズマ重合させることによって形成されていることを特徴とするヘッド部材。

10

- 3. 請求の範囲1又は2において、前記撥インク膜が、四フッ化炭素を混合した直鎖状パーフロロカーボンをプラズマ重合させることによって形成されていることを特徴とするヘッド部材。
- 15 4. 請求の範囲1~3の何れかにおいて、前記撥インク膜の比重合度が、0. 2以下であることを特徴とするヘッド部材。
  - 5. 請求の範囲 1~4の何れかにおいて、前記撥インク膜の比水酸化度が、0. 2以下であることを特徴とするヘッド部材。

20

- 6. 請求の範囲 1~5 の何れかにおいて、前記撥インク膜が、前記噴射孔の開口近傍のみに設けられていることを特徴とするヘッド部材。
- 7. 請求の範囲1~6において、前記噴射孔の内面には前記撥インク膜が存在 25 しないことを特徴とするヘッド部材。
  - 8. 請求の範囲 1~7の何れかにおいて、平板に前記噴射孔が穿設されたノズルプレートであることを特徴とするヘッド部材。

10

20

- 9. 請求の範囲1~7の何れかにおいて、前記噴射孔と、当該噴射孔に連通する圧力発生室の少なくとも一部が形成されていることを特徴とするヘッド部材。
- 10. 請求の範囲1~9の何れかにおいて、シリコン単結晶基板からなること を特徴とするヘッド部材。
  - 11. 請求の範囲1~10の何れかのヘッド部材と、このヘッド部材の噴射孔に連通する圧力発生室が画成される流路形成基板と、前記圧力発生室内のインクに圧力を付与する圧力付与手段とを具備することを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。
  - 12. 請求の範囲11のインクジェット式記録ヘッドを具備することを特徴とするインクジェット式記録装置。
- 15 13. インクを吐出する複数の噴射孔を具備するヘッド部材の前記噴射孔の開口する表面の撥インク処理方法であって、

真空状態に保持した室内に前記ヘッド部材を配置して、この室内に撥インク膜原料であるガス状の直鎖状パーフロロカーボンを導入して、前記ヘッド部材の表面上に該パーフロロカーボンをプラズマ重合させたフッ素樹脂からなる撥インク膜を成膜して撥インク処理を行うことを特徴とする撥インク処理方法。

- 14. 請求の範囲13において、前記パーフロロカーボンと共に四フッ化炭素を前記室内に導入することを特徴とする撥インク処理方法。
- 25 15. 請求の範囲13又は14において、前記パーフロロカーボンが、飽和構造を有することを特徴とする撥インク処理方法。
  - 16. 請求の範囲15において、前記パーフロロカーボンが、炭素を少なくと も6つ以上有することを特徴とする撥インク処理方法。

- 17. 請求の範囲16において、前記パーフロロカーボンが、炭素を少なくと も8つ以上有することを特徴とする撥インク処理方法。
- 5 18. 請求の範囲13~17の何れかにおいて、前記撥インク膜の成膜後、処理ガスをプラズマ化して、当該処理ガスを前記噴射孔内に流入させて当該噴射孔内の撥インク膜を除去することを特徴とする撥インク処理方法。
- 19. 請求の範囲18において、前記処理ガスのプラズマ化は、大気圧または 10 その近傍の圧力下で行うことを特徴とする撥インク処理方法。
  - 20. 請求の範囲18又は19において、前記噴射孔の一方側で吸引することにより、前記噴射孔内にガスを流入させることを特徴とする撥インク処理方法。
- 15 21. 請求の範囲18~20の何れかにおいて、前記処理ガスを、前記ノズル プレートの前記撥インク膜が形成されていない表面側から前記噴射孔内に流入 させることを特徴とする撥インク処理方法。
- 22. 請求の範囲13~17の何れかにおいて、前記撥インク膜の成膜後、前 20 記噴射孔内に紫外線を照射して当該噴射孔内の撥インク膜を除去することを特 徴とする撥インク処理方法。
- 23. 請求の範囲22において、前記紫外線を、前記ノズルプレートの前記機 インク膜が形成されていない表面側から前記噴射孔内に照射することを特徴と 25 する撥インク処理方法。
  - 24. 請求の範囲13~17の何れかにおいて、前記撥インク膜の成膜後、前記噴射孔内に電子線を照射して当該噴射孔内の撥インク膜を除去することを特徴とする撥インク処理方法。

25. 請求の範囲24において、前記電子線を、前記ノズルプレートの前記機 インク膜が形成されていない表面側から前記噴射孔内に照射することを特徴と する撥インク処理方法。

5

26. ヘッド部材を配置するための室と、当該室内を真空とする真空手段と、 当該室内でプラズマ放電させるための放電部と、当該室にガス状の直鎖状パーフ ロロカーボンを導入する供給手段とを有したことを特徴とする撥インク処理装 置。

10

25

- 27. 請求の範囲26において、前記室に前記直鎖状パーフロロカーボンと共に四フッ化炭素を導入する供給源を有したことを特徴とする撥インク処理装置。
- 28. 請求の範囲26又は27において、前記パーフロロカーボンは飽和構造 15 を有することを特徴とする撥インク処理装置。
  - 29. 請求の範囲28において、前記パーフロロカーボンは、炭素を少なくとも6つ以上有するものであることを特徴とする撥インク処理装置。
- 20 30. 請求の範囲29において、前記パーフロロカーボンは、炭素を少なくとも8つ以上有するものであることを特徴とする撥インク処理装置。
  - 31. 請求の範囲26~30の何れかにおいて、前記パーフロロカーボンの前 記室内への導入経路上に結露防止ヒータを設けて前記パーフロロカーボンを加 熱可能としたことを特徴とする撥インク処理装置。
    - 32. 請求の範囲26~31の何れかにおいて、前記室内の前記ヘッド部材の 温度を一定に維持する温度維持手段を設けたことを特徴とする撥インク処理装 置。

10

33. 厚さ方向に貫通して設けられた微細孔を有するワークの前記微細孔内のフッ素樹脂を除去する微細孔内フッ素樹脂除去方法であって、

前記微細孔の一方の開口面側からプラズマ化した処理ガスを前記微細孔内に 5 流入させて当該微細孔内のフッ素樹脂を除去することを特徴とする微細孔内 フッ素樹脂除去方法。

- 34. 請求の範囲33において、前記ワークの一方面には、フッ素樹脂膜が形成されていることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法。
- 35. 請求の範囲34において、前記ワークの前記フッ素樹脂が形成されていない表面側から、前記処理ガスを前記微細孔内に流入させることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法。
- 15 36. 請求の範囲33~35の何れかにおいて、前記処理ガスのプラズマ化は、 大気圧またはその近傍の圧力下で行うことを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除 去方法。
- 37. 請求の範囲33~36の何れかにおいて、前記微細孔の一方側で吸引す 20 ることにより、前記微細孔内にガスを流入させることを特徴とする微細孔内フッ 素樹脂除去方法。
  - 38. 厚さ方向に貫通して設けられた微細孔を有するワークの前記微細孔内のフッ素樹脂を除去する微細孔内フッ素樹脂除去方法であって、
- 25 前記微細孔の一方の開口面側から紫外線を照射して当該微細孔内のフッ素樹脂を除去することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法。
  - 39. 請求の範囲38において、前記ワークの一方面には、フッ素樹脂膜が形成されていることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法。

40. 請求の範囲39において、前記ワークの前記フッ素樹脂が形成されていない表面側から、前記紫外線を前記微細孔内に照射することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法。

5

41. 厚さ方向に貫通して設けられた微細孔を有するワークの前記微細孔内のフッ素樹脂を除去する微細孔内フッ素樹脂除去方法であって、

前記微細孔の一方面側から電子線を照射して当該微細孔内のフッ素樹脂を除去することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂の除去方法。

10

20

- 42. 請求の範囲41において、前記ワークの一方面には、フッ素樹脂膜が形成されていることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去方法。
- 43. 請求の範囲42において、前記ワークの前記フッ素樹脂が形成されてい ない表面側から、前記電子線を前記微細孔内に照射することを特徴とするフッ素 樹脂微細孔内撥インク処理方法。
  - 44. 微細孔を有するワークの前記微細孔の貫通方向の一方側に処理ガスを供給する供給手段と、大気圧またはその近傍の圧力下にある処理ガスをプラズマ化するたプラズマ発生手段と、前記ワークの他方側に配置されて当該ワークの微細孔を介してプラズマ化された処理ガスを吸引する吸引部と、この吸引部に接続した吸引手段とを有することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置。
- 45. 請求の範囲44において、前記吸引部が、前記ワークに密着する多孔性 25 部材からなることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置。
  - 46. 請求の範囲44又は45において、前記吸引部が、プラズマ発生手段の前記ワークの一方側に配置された一方の電極と対となる他方の電極を兼ねることを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置。

47. 微細孔を有するワークを配置する室と、当該室の圧力を低減する減圧手段と、ワークの微細孔内に紫外線を照射する紫外線照射手段とを有することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置。

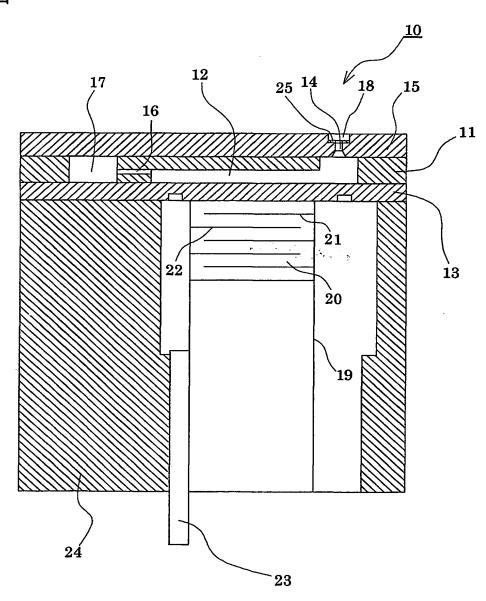
5

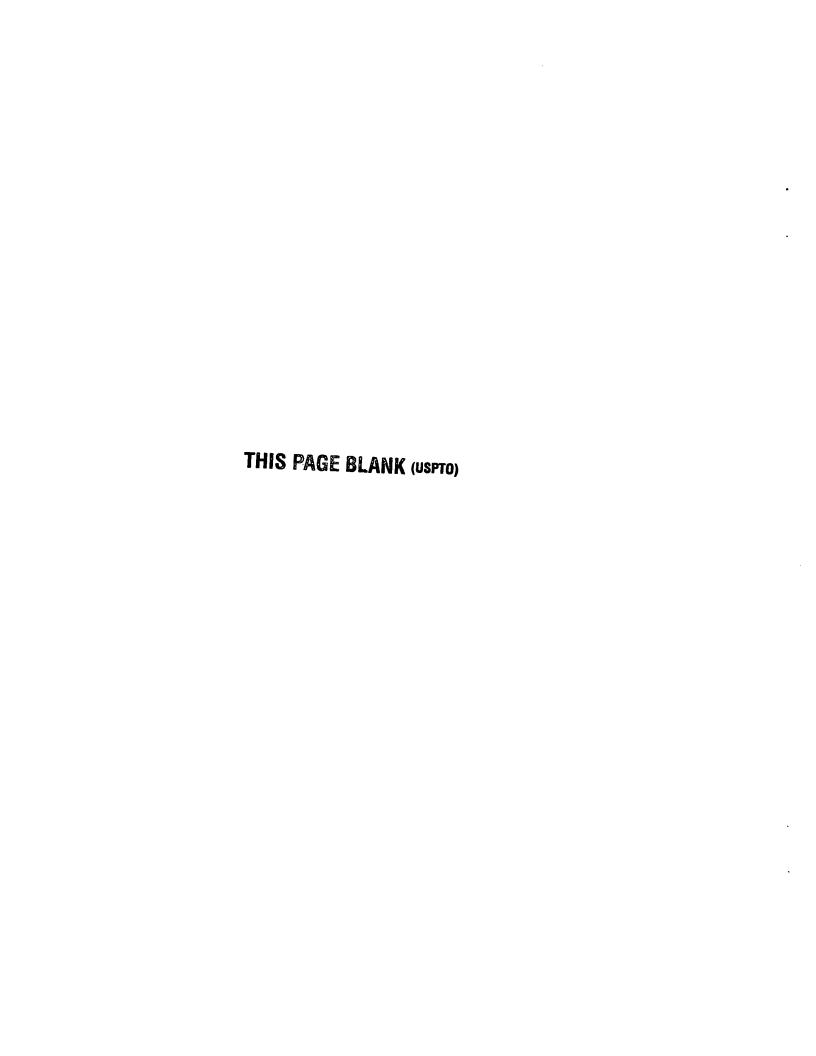
48. 微細孔を有するワークを配置する室と、当該室の圧力を低減する減圧手段と、ワークの微細孔内に電子線を照射する電子線照射手段とを有することを特徴とする微細孔内フッ素樹脂除去装置。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

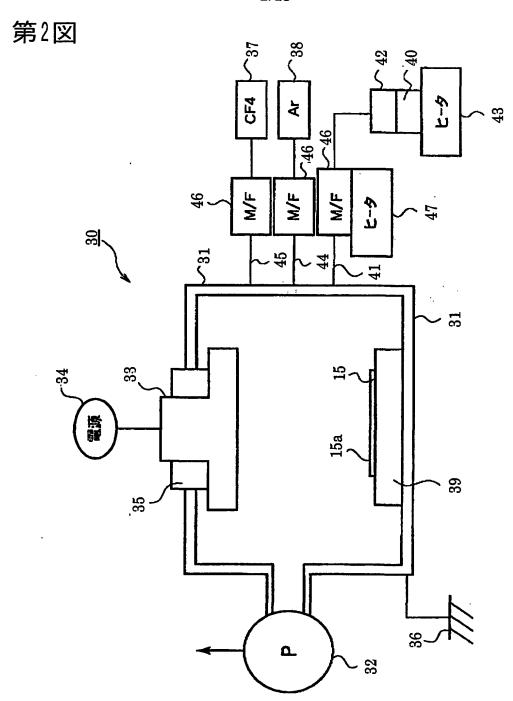
1/15

# 第1図



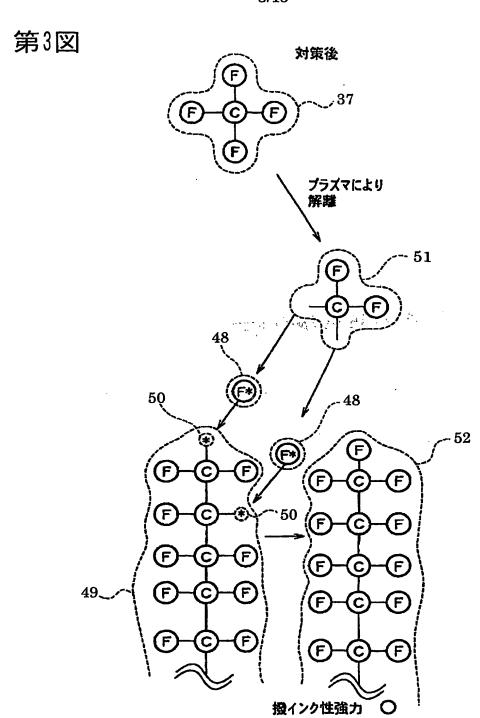






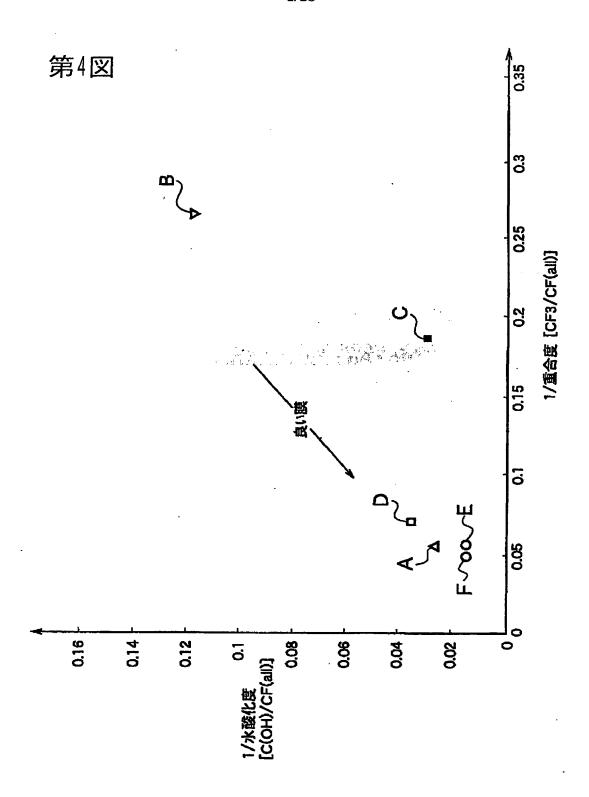


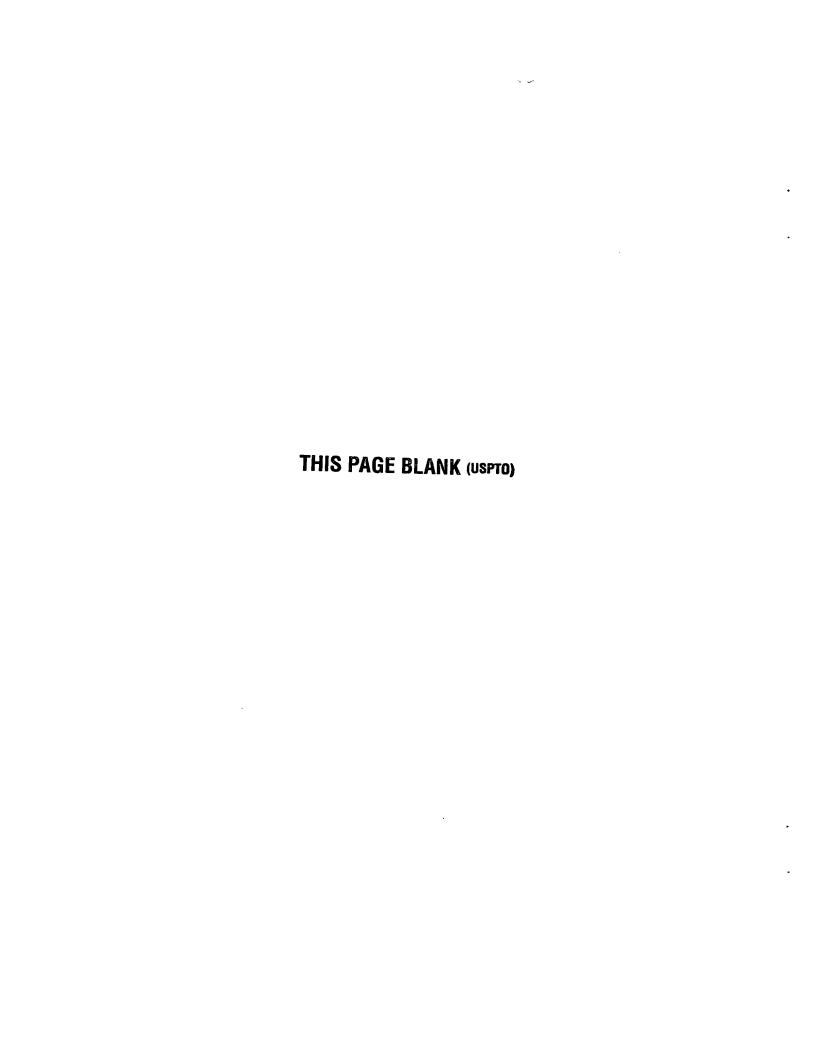
3/15



THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/15

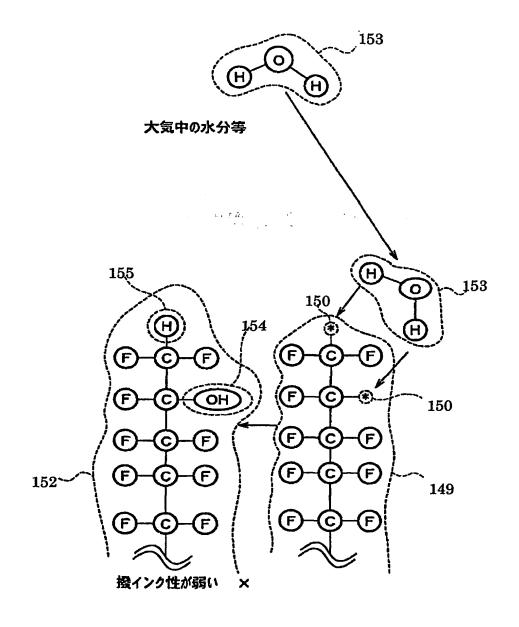




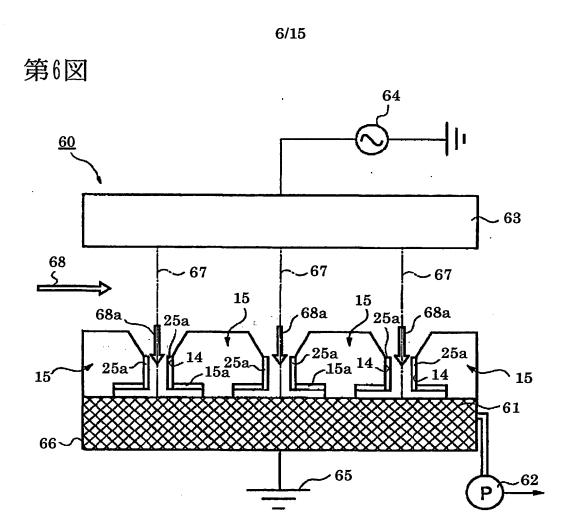
5/15

第5図

対策前

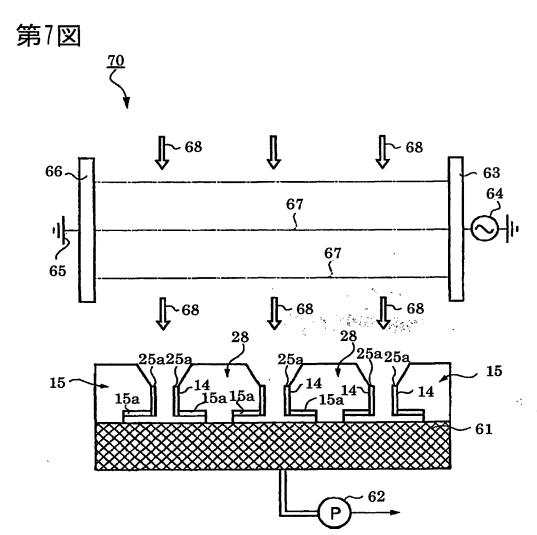


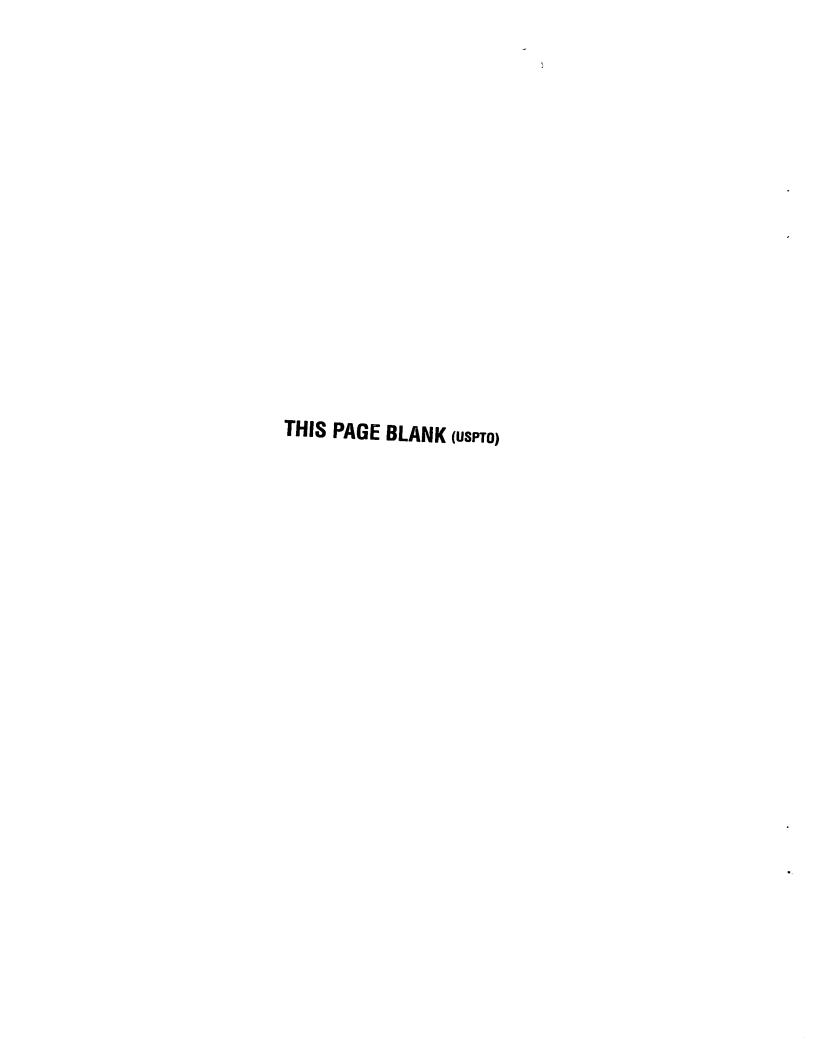
THIS PAGE BLANK (USPTO)



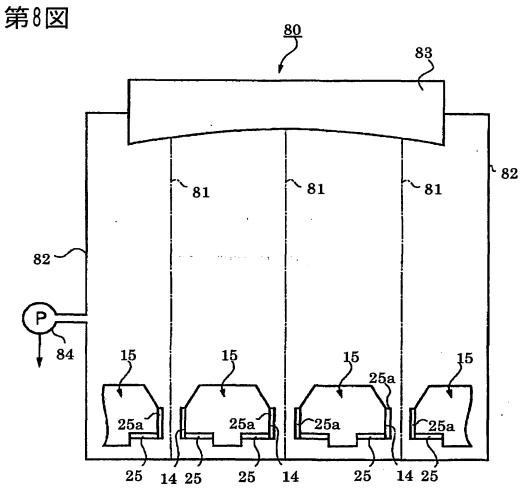
1115 PAGE BLANK (USPTO)

7/15





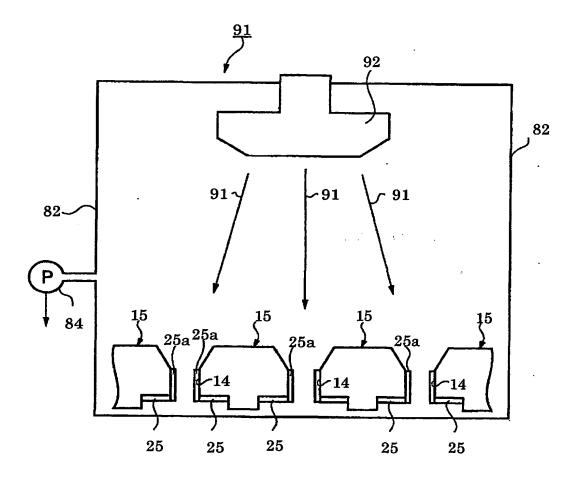






9/15

第9図

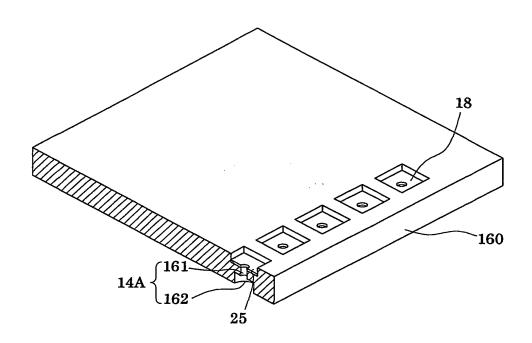


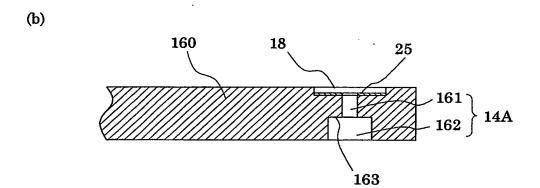


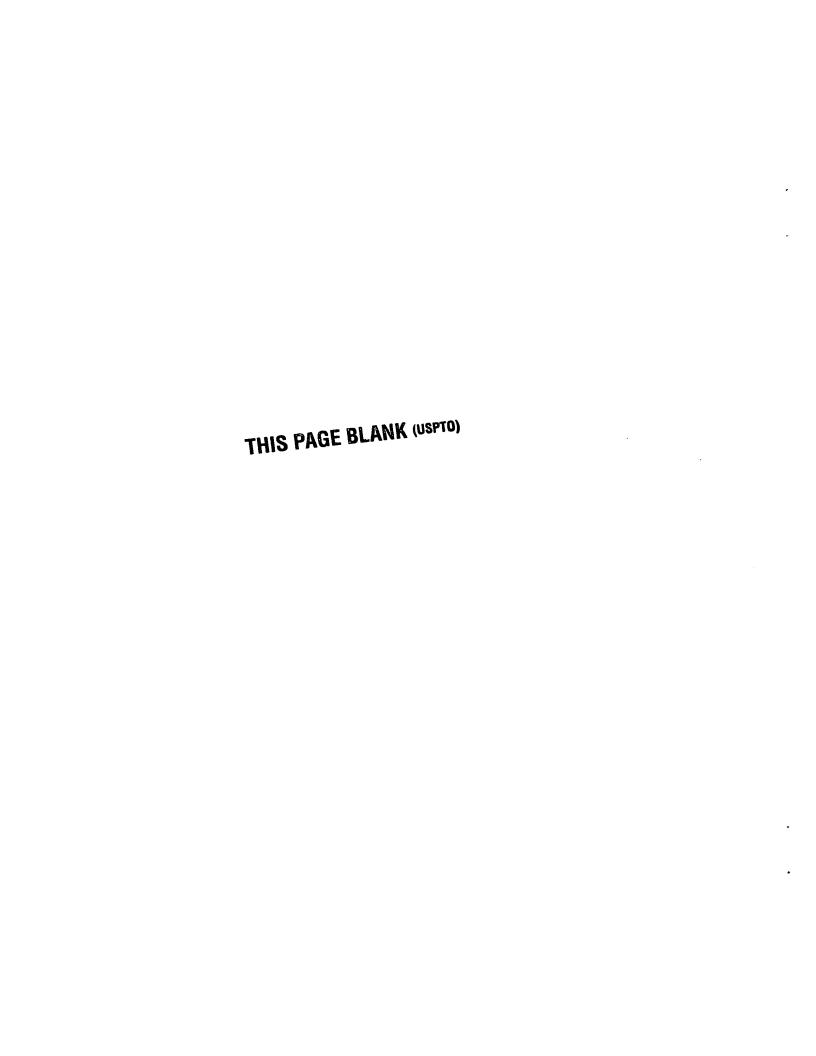
10/15

第10図

(a)

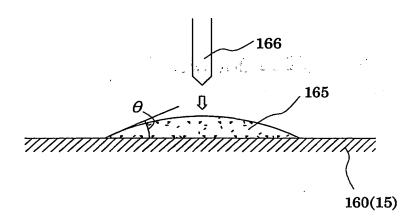






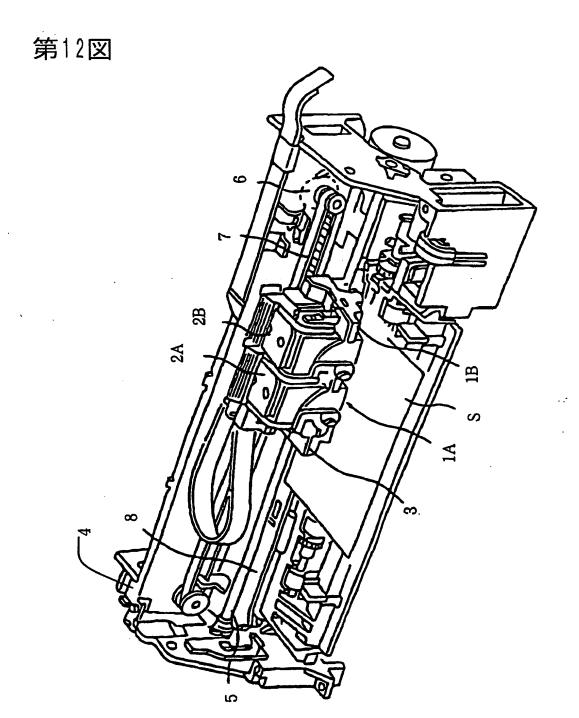
11/15

第11図



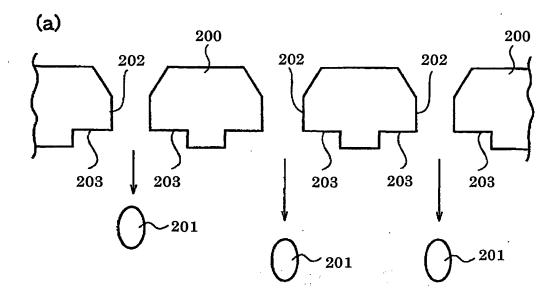
WO 01/89843 PCT/JP01/04248

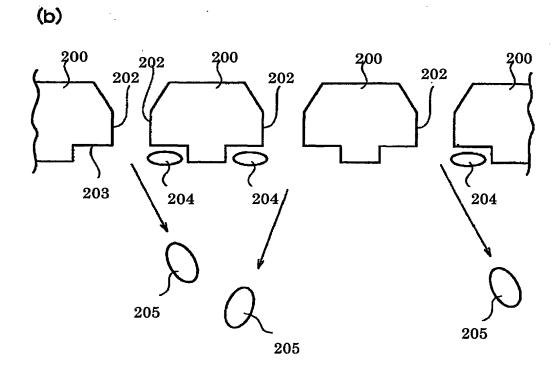
12/15



13/15

第13図

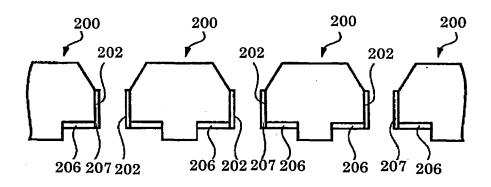




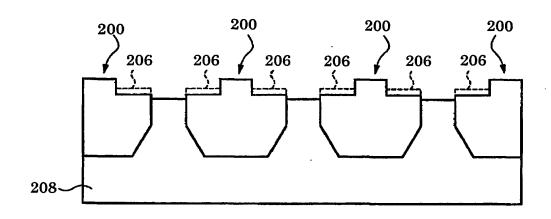
THIS HASE BLANK (USPTO)

14/15

第14図

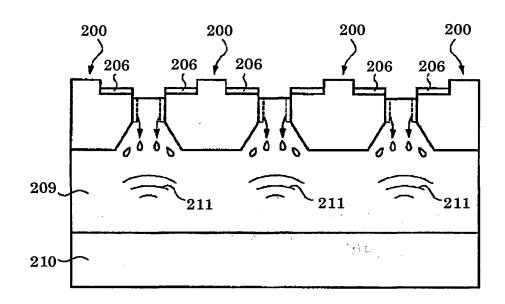


### 第15図



15/15

## 第16図





International application No.
PCT/JP01/04248

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl7 B41J2/135 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl7 B41J2/135 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category\* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EX JP 2000-326514 A (Konica Corporation), 1-37 28 November, 2000 (28.11.00), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none) 1-37 JP 11-152569 A (Seiko Epson Corporation), Х 08 June, 1999 (08.06.99), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none) Х JP 64-87359 A (Canon Inc.), 1-37 31 March, 1989 (31.03.89), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none) Х JP 63-81050 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 1-37 11 April, 1988 (11.04.88), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none) JP 4-345883 A (Asahi Glass Co., Ltd.), Α 38-48 01 December, 1992 (01.12.92), Full text (Family: none) Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex. Special categories of cited documents: later document published after the international filing date or document defining the general state of the art which is not priority date and not in conflict with the application but cited to considered to be of particular relevance understand the principle or theory underlying the invention "F" earlier document but published on or after the international filing document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is step when the document is taken alone cited to establish the publication date of another citation or other document of particular relevance; the claimed invention cannot be special reason (as specified) considered to involve an inventive step when the document is document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document published prior to the international filing date but later document member of the same patent family than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 14 August, 2001 (14.08.01) 28 August, 2001 (28.08.01) Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer Japanese Patent Office Facsimile No. Telephone No.

ണാ PAGE BLANK (USPTO)



#### 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/04248

|                                   | 翼する分野の分類(国際特許分類(IPC))<br><sup>7</sup> B41J2/135 |                                      | •             |  |
|-----------------------------------|---|--------------------------------------|---------------|--|
|                                   |   |                                      | · _ ·         |  |
|                                   | テった分野   |                                      |               |  |
|                                   | 最小限資料(国際特許分類(IPC))<br><sup>7</sup> B41 J2 ∕ 135 |                                      |               |  |
| Int. CI                           | D#IJZ/ ISS                                      |                                      |               |  |
| ,                                 |   |                                      |               |  |
| 1                                 | <b>朴の資料で調査を行った分野に含まれるもの</b>                     |                                      |               |  |
|                                   | 案公報 1922-1996年<br>用新案公報 1971-2001年              |                                      |               |  |
| 日本国登録実                            | 用新案公報 1994-2001年                                | •                                    |               |  |
|                                   | <b>案登録公報 1996-2001年</b>                         |                                      |               |  |
| 国際調査で使用                           | 用した電子データベース(データベースの名称、                          | 調査に使用した用語)                           | •             |  |
|                                   |   | ·                                    |               |  |
|                                   |   |                                      | <u>.</u>      |  |
| C. 関連すると認められる文献                   |   |                                      |               |  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                   | <br>  引用文献名 及び一部の箇所が関連すると                       | さきは、その関連する箇所の表示                      | 関連する 請求の範囲の番号 |  |
| EX                                | JP 2000-326514 A (==                            |                                      | 1-37          |  |
|                                   | 2000 (28.11.00) 全文,                             |                                      |               |  |
|                                   | L)  | •                                    | {             |  |
| X                                 | JP 11-152569 A (セ/                              | イコーエプソン株式会社)8.                       | 1-37          |  |
|                                   | 6月. 1999 (08. 06. 99)                           |                                      |               |  |
|                                   | ーなし)  |                                      |               |  |
|                                   |   | •                                    |               |  |
|                                   |   |                                      |               |  |
|                                   |   |                                      |               |  |
| 区 C欄の続き                           | きにも文献が列挙されている。<br>                              | パテントファミリーに関する別                       | 紙を参照。         |  |
| * 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献         |   |                                      | それを立動でも、一     |  |
| 「A」特に関する                          | 車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す                           | 「T」国際出願日又は優先日後に公表:<br>出願と矛盾ずるものではなく、 |               |  |
|                                   | 質日前の出願または特許であるが、国際出願日<br>公表されたもの                | の理解のために引用するもの<br>「X」特に関連のある文献であって、   | 当該文献のみで祭祀     |  |
| 「L」優先権国                           | 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行                           | の新規性又は進歩性がないと考                       | えられるもの        |  |
| 1                                 | くは他の特別な理由を確立するために引用する<br><sup>理由を付す</sup> )     | 「Y」特に関連のある文献であって、<br>上の文献との、当業者にとって  |               |  |
| 「〇」口頭に、                           | よる開示、使用、展示等に言及する文献                              | よって進歩性がないと考えられ                       |               |  |
| 「P」、国際出版                          | 頭日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                           | 「&」同一パテントファミリー文献                     | ·             |  |
| 国際調査を完                            | 了した日 14.08.01                                   | 国際調査報告の発送日 28.08                     | 3.01          |  |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP) |   | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>江成 克己 2 P 7907   |               |  |
| 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号    |   | 電話番号 03-3581-1101                    | 内線 6216       |  |





### 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/04248

| C(続き).          | (続き). 関連すると認められる文献   |                  |  |  |
|-----------------|--|------------------|--|--|
| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                    | 関連する<br>請求の範囲の番号 |  |  |
| Х               |  | 1-37             |  |  |
| . <b>X</b>      | JP 63-81050 A (富士ゼロックス株式会社) 11.4月.1988 (11.04.88) 全文,第1-7図 (ファミリーなし) | 1-37             |  |  |
| A               | JP 4-345883 A (旭硝子株式会社) 1.12月.19<br>92 (01.12.92) 全文 (ファミリーなし)       | 38-48            |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  | ·                |  |  |
| ·               |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |
|                 |  |                  |  |  |